

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale : Science, Technologie, Santé

Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surfaces

N° 66 – 2008

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces

Olivier TINGAUD

Le 27 Novembre 2008

Elaboration de dépôts à gradients de propriétés par
projection plasma de suspension de particules
submicroniques

Directeurs de Thèse : Jean-François COUDERT & Thierry CHARTIER

Jury	<u>Rapporteurs</u> :	Pr. D. MORVAN	ENSCP Paris
		Pr. C. de IZARRA	LASEP Bourges
	<u>Examineurs</u> :	Pr. G. MONTAVON	Université de Limoges
		Pr. ém. P. FAUCHAIS	Université de Limoges
		Pr. J. F. COUDERT	Université de Limoges
		D.R. CNRS T. CHARTIER	Université de Limoges
	<u>Invité</u> :	N. CARON	CEA Le Ripault, Monts

I. Bibliographie

I.1. Dépôts à gradient de propriétés

Les dépôts à gradient de propriétés, aussi appelés Functionally Graded Layers / Coatings / Materials (FGLs / FGCs / FGMs), sont apparus afin d'obtenir des dépôts aux caractéristiques nouvelles et innovantes que les matériaux conventionnels pris séparément ne pouvaient atteindre. On peut décrire les FGCs comme suit :

- ce sont deux matériaux, ou structures distincts séparés par une couche intermédiaire qui évolue graduellement ou de manière discontinue (voir figure I-1) de l'un à l'autre. Cette variation de structure ou de composition entraîne une modification des propriétés physicochimiques du matériau le long de la couche et permet de réduire les contraintes résiduelles qui pourraient apparaître à l'interface de deux composés différents.

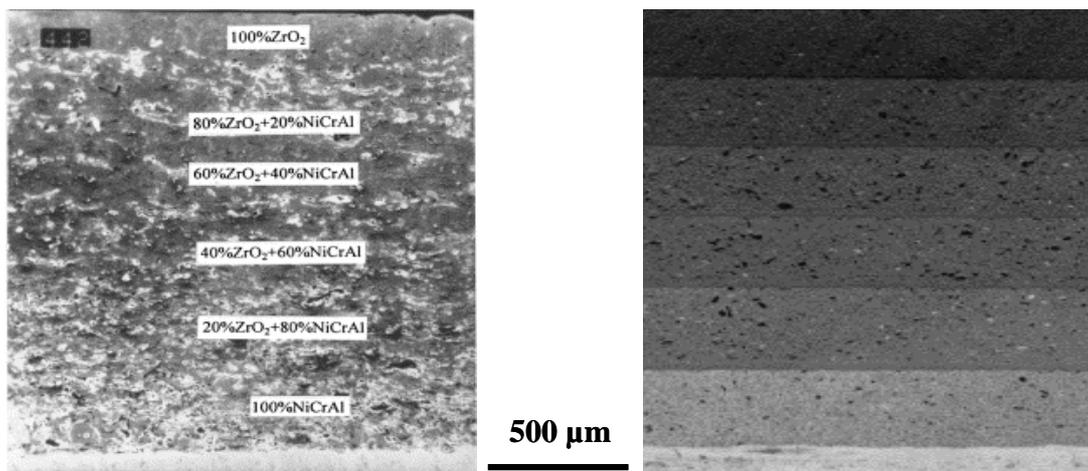


Fig. I-1 : Dépôts à gradient de composition réalisés à gauche par projection plasma avec évolution graduelle de la composition de NiCrAl à ZrO₂ [1] et, à droite, élaboré par coulage en bande avec évolution discontinue de la composition entre Al₂O₃ et ZrO₂ [2].

La première idée de FGM fut vraiment lancée au Japon en 1987 avec le grand projet « Research on the basic technology for the development of functionally graded material for relaxation of thermal stress. » [3]. Le but était de concevoir et de réaliser des matériaux capables de résister aux très hautes températures pour application aux systèmes de propulsion aéronautique et aux fuselages des navettes spatiales. L'intérêt était donc d'élaborer un

matériau ayant à la fois les propriétés de ténacité et de ductilité d'un métal et les propriétés réfractaires d'une céramique à savoir sa résistance à la chaleur, à l'usure, à l'oxydation, etc. [3 - 7].

Depuis, de nombreux travaux ont été effectués et, les FGMs sont désormais présents dans beaucoup de domaines [3, 4, 8 – 12], comme l'aéronautique, le médical, le nucléaire, etc., et leur applications sont multiples : barrières anti corrosion, anti usure, barrières thermique (Thermal Barrier Coatings, TBCs), piles à combustibles (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs), etc. [10, 13 - 18]. Les propriétés des TBCs, par exemple, sont nettement améliorées en réalisant un dépôt à gradient de composition, passant d'un métal à une céramique. Les caractéristiques intrinsèques de ces matériaux étant bien différentes (microstructure, élasticité, coefficient de dilatation thermique (CDT), conductivité thermique, etc.) des contraintes résiduelles apparaissent, lors de la réalisation du dépôt et lors de sa mise en service, principalement à l'interface des deux matériaux, entraînant une faible tenue mécanique, une faible résistance aux chocs thermiques et, par conséquent, une durée de vie limitée [6, 8, 10, 15, 19 – 21]. Le passage d'un système bicouche à un gradient de composition du métal à la céramique permet d'accommoder les différences physiques (CDT, module d'Young, etc.) de ces deux matériaux permettant ainsi d'améliorer les propriétés thermiques et mécaniques et de limiter l'apparition de contraintes résiduelles responsable de la délamination du dépôt. Par exemple, Khor et al ont montré que la résistance aux chocs thermiques d'un dépôt à gradient de composition de NiCoCrAlY à ZrO₂ était 5 fois supérieur à celle d'un dépôt bicouche [17, 19].

On peut aussi trouver des dépôts à gradient de composition entre deux matériaux, comme entre l'alumine et la zircone. La réalisation d'un dépôt à gradient de composition entre ces deux matériaux pourrait améliorer la tenue mécanique, augmenter la durée de vie, et les capacités physicochimiques du revêtement final [2, 11, 12, 22 - 24]. Par exemple, si nous reprenons l'application des TBCs, l'une des causes de leur détérioration est l'apparition d'une couche d'oxyde entre la couche métallique et le dépôt céramique, durant les cycles de fatigue thermique. L'une des solutions à ce problème est de réaliser un dépôt à gradient de composition entre Al₂O₃ et ZrO₂, créant ainsi une barrière face à la diffusion d'oxygène [22 - 24]. Un autre exemple, sont les SOFCs, où la réalisation d'un gradient entre l'alumine et la zircone permet de contrôler le mouvement des lacunes d'oxygène et de limiter l'apparition de contraintes dues à la différence du coefficient de dilatation thermique, entre l'électrode et l'électrolyte, améliorant ainsi les propriétés mécaniques de la couche [2].

Il est à noter, dans ces deux cas de figure, qu'il faut que le dépôt soit relativement mince, pour ne pas diminuer les performances de la barrière thermique (la conductivité thermique de l'alumine est supérieur à celle de la zircone), et pour rester dans des gammes de températures « raisonnables » ($\approx 800^{\circ}\text{C}$) d'utilisation pour les piles à combustible.

Les dépôts à gradient de propriétés évoluent donc d'un composé à un autre, mais peuvent aussi évoluer d'une structure à une autre, en passant par exemple d'un dépôt dense à un dépôt poreux [16, 19, 21, 25] ce qui permet une évolution graduelle des propriétés de la couche et, notamment, des caractéristiques élastiques et thermiques. On peut alors réaliser un dépôt à gradient de porosité entraînant, par exemple, une meilleure accommodation des contraintes, ou encore une augmentation de l'isolation thermique [16].

Selon les propriétés recherchées et l'application visée de nombreuses méthodes de conception de FGMs sont envisageables. Elles peuvent être classées en 3 catégories [3, 4, 8] : les procédés solides (self-propagating high-temperature synthesis, SHS, poudre métallurgique, etc.), liquides (électrodéposition, coulage en bande, etc.) et gazeux (Chemical vapor deposition, CVD, Physical vapor deposition, PVD, etc.). Par exemple, les nouveaux matériaux voués à l'aérospatiale ou aux réacteurs nucléaires sont généralement élaborés par PVD, CVD, procédé sol – gel, ou encore par projection plasma.

Dans ce qui suit nous allons surtout nous intéresser à la réalisation de dépôt à gradient de propriétés par projection par plasma d'arc, procédé retenu pour notre cas d'étude.

I. 2. Réalisation de dépôts par projection plasma conventionnelle à la pression atmosphérique

I. 2. 1. Description générale

Le principe de la projection plasma de particules solides à la pression atmosphérique (APS : Atmospheric Plasma Spraying) consiste à injecter de façon interne ou externe des particules de l'ordre de 10 à 100 μm , à l'aide d'un gaz porteur, généralement de l'argon, dans un jet plasma en écoulement (la production du plasma par une torche de projection sera repris plus en détail dans le chapitre II) [26]. Ces particules sont alors fondues, accélérées et finissent par impacter à la surface du substrat à revêtir, situé à une distance de 100 – 140 mm de la sortie de tuyère de la torche, formant ainsi le dépôt avec une vitesse de réalisation relativement élevée, de l'ordre de 10 $\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{mn}^{-1}$. L'épaisseur des dépôts varie, selon les usages ultérieurs, de 50 μm à plusieurs millimètres d'épaisseur et la surface à recouvrir peut aller de quelques cm^2 jusqu'à plusieurs m^2 .

Le revêtement final est ainsi le résultat de la superposition des particules fondues venant impacter et se solidifier à la surface du substrat, après leur voyage au sein du jet plasma. Celles-ci peuvent rebondir, arriver sous forme de particules infondues (sphères), ou encore s'étaler sous la forme de lamelles (splats) avec, ou sans éclaboussure (splashing). La morphologie des lamelles obtenues, ainsi que le contact avec le substrat et les liens intersplats, contrôlent les propriétés du dépôt comme la microstructure, la tenue mécanique, la porosité...

Deux facteurs principaux entrent en jeu lors de la formation des splats :

- conditions de projection des particules : température, vitesse, diamètre, état d'oxydation, viscosité, tension de surface...

- l'état de surface du substrat : sa nature, sa température, sa rugosité...

De nombreux travaux ont été menés sur le sujet, et d'autres sont encore à l'étude [27 - 34]. Nous retiendrons, cependant que la qualité de l'étalement de la particule fondue est particulièrement dépendante de la résistance thermique de contact et, que le préchauffage du substrat à une température, dite de transition (dont la valeur dépend de la nature du substrat et des propriétés de la particule fondue impactant), permet, notamment de par l'élimination des absorbats et des condensats, d'obtenir des lamelles bien étalées. Pour plus d'information sur

les différentes morphologies des lamelles obtenues par projection thermique, voir le dernier article de S. Chandra [35], qui propose un modèle simple, tenant compte, notamment de la vitesse et du diamètre de la particule ainsi que de ses propriétés thermophysiques, de la nature et de la température du substrat et de la résistance thermique de contact entre ce dernier et la lamelle déposé, afin de prévoir la forme du splat collecté.

La microstructure finale du revêtement réalisé par APS, présente une microstructure de type lamellaire (voir fig. I-2). Il peut présenter des micro et macro porosités (de type globulaire par exemple), des fissurations inter et intra lamellaires et, des contacts plus ou moins parfait entre les lamelles et, entre ces dernières et le substrat. Ce sont principalement ces défauts d'empilement qui sont à l'origine de la fin de vie des dépôts réalisés par APS. En effet, ce sont des lieux préférentiels d'apparition et de propagation de fissures pouvant entraîner fracture et délamination de la couche.

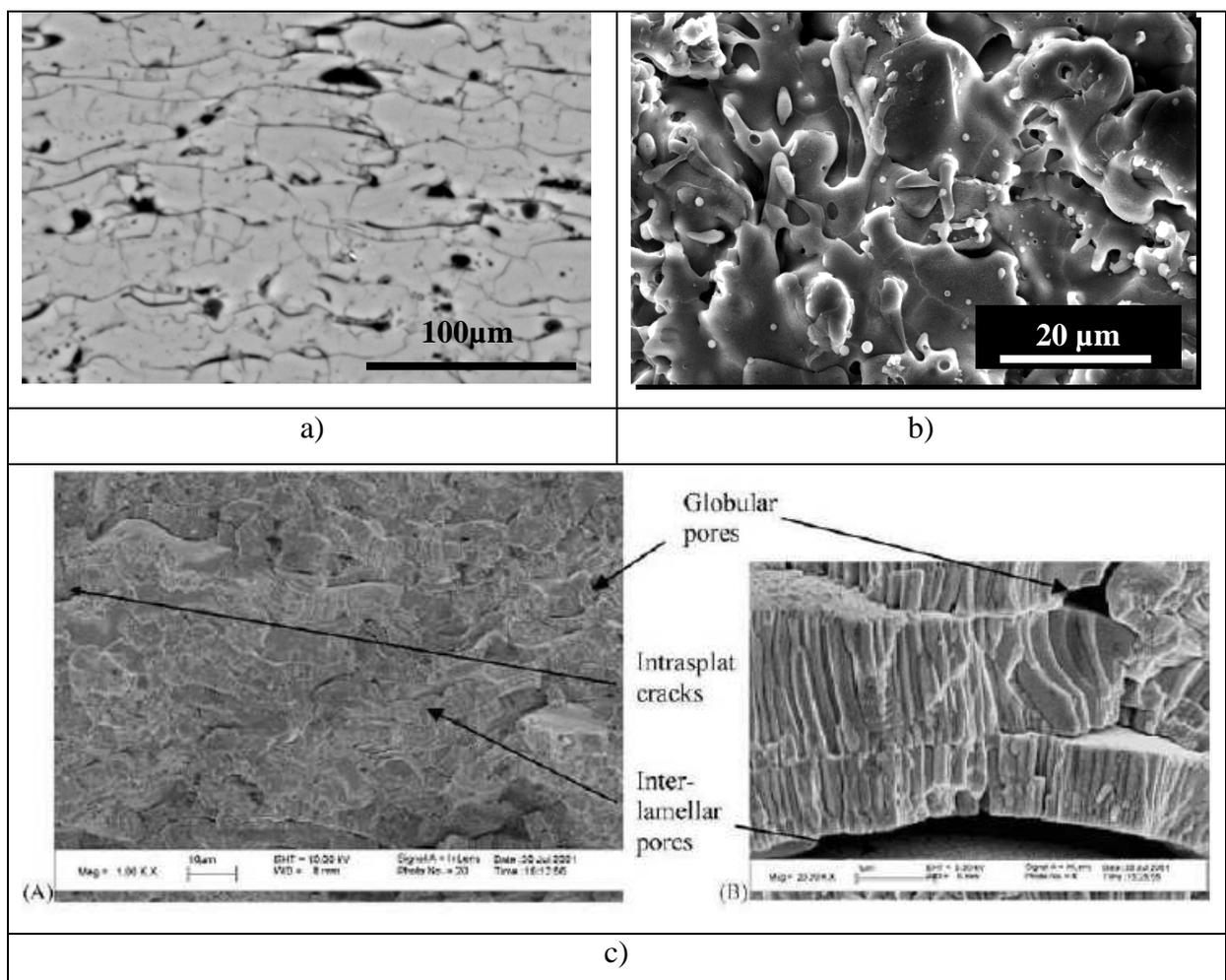


Fig. I-2 : Observation de microstructures de dépôts réalisés par APS : a) coupe, b) surface et c) fracture à faible grandissement (structure générale) et fort grandissement (superposition des lamelles) [36].

I. 2. 2. Obtention de dépôts à gradient de propriétés

Selon les paramètres de projection utilisés (propriétés plasma, configuration d'injection et débit de poudre, distance de tir..), la composition et / ou la microstructure du dépôt pourra varier continuellement ou par paliers. Deux voies principales sont utilisées pour la réalisation de FGCs soit en modifiant les conditions de projection (composition des gaz plasmagènes, intensité d'arc, distance de tir..), soit en faisant varier la nature et la composition des poudres initialement injectées [5, 6, 9 – 19].

I. 2. 2. 1. Dépôts à gradient de composition

Afin de réaliser des dépôts à gradient de composition par projection plasma nous pouvons :

- jouer sur la nature des poudres injectées [13, 15, 17, 20, 22, 25]. En effet, dans ce cas, les poudres sont préalablement mélangées, à différents taux pour différentes compositions, et broyées avec des vitesses et des temps variables selon la granulométrie désirée. Puis elles sont injectées à l'aide d'un seul et unique injecteur sous différentes configurations dans le jet plasma. Les avantages de cette méthode sont de pouvoir réaliser autant de couches intermédiaires que de poudres initialement préparées, de plus celles-ci sont relativement homogènes de par les traitements subis. Le désavantage de ce procédé vient de la nature des poudres. En effet, les différences de densité, de coulabilité, de taille.., peuvent entraîner une ségrégation au niveau du dépôt. Les particules les plus denses se retrouvent principalement en bas du dépôt [25].

Il est aussi possible, comme le montre les travaux de Khor et al. [6, 17, 19], de projeter par plasma les poudres préalablement mélangées et broyées dans de l'eau distillé afin d'obtenir des particules sphériques et formées des deux composés préalablement mixées. Il cumule ainsi les avantages d'une poudre sphérique, à savoir, une vitesse de réalisation de dépôt élevée, des caractéristiques de fusion plus uniforme, etc., et ceux d'une poudre pré mixée qui assure une homogénéité chimique et la réalisation d'un dépôt présentant une densité relativement uniforme le long des différentes couches.

- co-injecter deux poudres à l'aide de deux injecteurs, présentant des configurations différentes, adaptées aux propriétés du matériau projeté [9, 15, 16, 25]. Grâce à

cette méthode nous pouvons régler indifféremment les deux injecteurs (débit de gaz porteur, distance, angle d'injection, etc.) pour un traitement optimal des particules. En effet, ces dernières présentent des caractéristiques physicochimiques différentes telles que la densité, les propriétés thermiques, la morphologie..., entraînant des comportements différents face au plasma. L'intérêt de l'utilisation de deux injecteurs et donc de pouvoir les placer dans différentes configurations et de pouvoir ajuster indépendamment les deux gaz porteurs nous permettant ainsi une bonne pénétration de la poudre à l'intérieur du plasma. Une variation du débit de poudre permet d'augmenter ou d'abaisser la quantité d'un composé injecté par rapport à un autre et cette variation de composition se répercutera au niveau du dépôt.

I. 2. 2. 2. Dépôts à gradients de porosité

Les dépôts à gradient de porosité sont généralement réalisés en modifiant les conditions de projection [16, 19, 21, 25]. En effet, en partant d'une configuration optimale adaptée à la réalisation de couches denses, il est possible d'augmenter la porosité en modifiant les paramètres expérimentaux. Par exemple, une diminution de la puissance du plasma, engendrée par la modification de la composition des gaz plasmagènes ou par une diminution de l'intensité du courant d'arc, contribue à un traitement moins efficace des particules qui arriveront au niveau du substrat avec une température et une vitesse insuffisante à l'obtention d'une particule bien étalée, entraînant plutôt la présence de particules infondues, ressolidifiées ou mal étalées diminuant ainsi la densité du dépôt. Suivant le même principe nous pouvons faire varier la distance de tir, modifier l'angle de projection ce qui peut entraîner un mauvais impact de la particule accentuant ainsi le phénomène de « splashing » ou encore, changer la pression d'injection des poudres qui pénétreront alors plus ou moins bien à l'intérieur du jet plasma et, qui seront donc plus ou moins bien traitées.

Un autre moyen d'obtenir des dépôts à gradient de porosité est d'inclure au sein du dépôt des éléments qui seront ensuite éliminés par un traitement post thermique. Ces éléments sont couramment appelés des porogènes [37, 38] (composés organiques, métalliques, céramique fondant...) et sont très utilisés, par exemple, dans l'élaboration de matériau céramique pour application médicale et en particulier pour l'élaboration d'os artificiel [39]. Une fois la couche réalisée, ils peuvent être éliminés soit par pyrolyse soit par sublimation entraînant l'apparition de pores ou de fissures. L'intérêt de cette méthode est de pouvoir faire

varier le taux de ces particules au sein de la poudre initiale du matériau à projeter permettant ainsi de contrôler le pourcentage de porosité le long de la couche.

I. 2. 3. Conclusion

La projection de particules solides (10 à 100 μm) par plasma d'arc soufflé à la pression atmosphérique est donc un procédé rapide, économique et efficace permettant de traiter tout type de matériau et de revêtir tout type de surface. Cependant, les couches obtenues, structurées à l'échelle micronique, ne peuvent présenter une épaisseur inférieure à 50 μm . Or, de nos jours, de nombreuses applications (SOFCs, TBCs, couches photocatalytiques, etc.) nécessitent l'élaboration de couches finement structurées présentant des épaisseurs variables (5 à 100 μm) et une microstructure très variées, allant du dense au très poreux.

Des techniques déjà très utilisées permettent de réaliser des couches minces nanostructurées en partant de précurseurs gazeux. Le processus est complexe et englobe dissociation et recombinaison moléculaire en vol ; il s'agit dans ce cas de techniques réactives. Les plus connues sont la C.V.D. (Chemical Vapor Deposition) [40], l'E.V.D. (Electrochemical Vapor Deposition) [41, 42], la P.V.D. (Physical Vapor Deposition) [43], la P.E.C.V.D. (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) [44], ou encore la HPPD (Hypersonic Plasma Particle Deposition) [45, 46]. Tous ces procédés ont en commun qu'ils permettent de contrôler la composition de la phase vapeur et de former des dépôts denses et nanostructurés. Le précurseur gazeux peut être directement injecté dans une enceinte à atmosphère contrôlée ou peut provenir d'un matériau massif que l'on vaporise en surface. La matière sous état gazeux se condense alors sur le substrat à recouvrir formant ainsi le dépôt constitué de grains nanométriques. Cependant, ces procédés à partir de précurseurs gazeux présentent des vitesses de réalisation de dépôts relativement faibles (environ 0,1 à quelques $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$), des épaisseurs excédant rarement 10 μm et un coût d'installation (enceinte à atmosphère contrôlée) et de fonctionnement (dépôt sous vide) élevé.

L'idée, afin de réaliser des couches minces finement structurées par projection plasma, est de remplacer les particules typiquement projetées (de l'ordre de 10 à 100 μm) par des particules plus fines. Cependant, cette diminution de taille entraîne des problèmes inhérents à

l'injection de particules au sein du plasma. En effet, afin de conserver une quantité de mouvement suffisante, pour une bonne pénétration, l'injection de petites particules nécessite l'augmentation du débit de gaz porteur. Or la vitesse qui doit être communiquée aux particules varie comme l'inverse du cube de leur diamètre si bien que pour des particules de diamètre inférieur à 5 μm , il devient impossible de les injecter de par un débit de gaz porteur trop important ($\gg 8 - 10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ pour l'argon avec un diamètre d'injecteur de 1,8 mm). Un tel débit de gaz froid perturbe fortement le jet plasma. Les particules le traversant ne feraient alors que le « voir » sans subir de réels traitements cinétiques et thermiques.

Une première solution a été proposée dès la moitié des années 90. Celle-ci consiste à projeter des particules de tailles conventionnelles formées de nanoparticules agglomérées. Le principe consiste alors à adapter les conditions de projection pour ne fondre que la couche externe des particules [47] ou d'utiliser des agglomérats de matériaux avec des températures de fusion différentes (ex : WC-Co, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) [48, 49]. Les particules fondues deviennent alors le « ciment » piégeant et liant les nanograins infondus [50 - 55].

Une autre possibilité est la projection d'alliages complexes permettant, après refroidissement, la formation d'un verre métallique amorphe. Par traitement thermique ultérieur (entre 500 et 750°C) le précurseur de verre métallique ainsi déposé se cristallise conduisant à un dépôt structuré à l'échelle nanométrique [56 - 58].

Enfin, une technique mais celle-ci athermique, le cold spray [59, 60], utilise des agglomérats de nanoparticules de WC-Co afin de réaliser des dépôts à partir de 10 μm d'épaisseur [61]. Les particules sont accélérées à des vitesses comprises entre 600 et 1000 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ dans un jet de gaz comprimé supersonique. Le gaz doit être préchauffé jusqu'à 600°C afin d'éviter sa liquéfaction lors de sa détente dans la tuyère. La grande énergie cinétique des particules leur permet de s'étaler sur le substrat par déformation plastique puis de densifier les couches déjà déposées par impact des particules suivantes. L'avantage du procédé est d'éviter l'étape de fusion, ce qui permet de conserver la taille des nanoparticules initiales et d'éviter les phénomènes de décarburisation.

Pour plus d'information sur le procédé de projection de nanoparticules agglomérées et, sur les caractéristiques et applications des dépôts obtenus, voir l'article de revue de Lima et Marple [55].

Une deuxième solution consiste à introduire le matériau à projeter sous forme d'un liquide permettant l'apport d'une quantité de mouvement suffisante à une bonne pénétration

au sein de l'écoulement plasma. Ce liquide peut être une solution de précurseurs, une suspension de particules sub-microniques, voir nanométriques, ou encore, un sol-gel. Les pionniers dans ces différents domaines sont Karthikeyan et al. [62, 63] pour la projection de solution, Bouyer et al. [64] ainsi que Gitzhofer et al. [65] pour la projection de suspension. Enfin, tout récemment, l'équipe de Wittman et al. [66] installée au laboratoire du CEA Le Ripault, propose l'injection d'un sol au sein du plasma (procédé PROSOL).

Dans ce qui suit, nous décrirons succinctement le procédé de projection plasma de solution de précurseur (Solution Precursor Plasma Spraying, SPPS), pour nous intéresser, plus en détail, à la projection plasma de suspension (Suspension Plasma Spraying, SPS), qui est le procédé retenue pour nos recherches.

I. 3. Dépôts obtenus par projection de solution

La projection d'une solution de précurseurs par plasma, SPPS (Solution Precursor Plasma Spraying), est un procédé relativement récent qui permet de former des dépôts finement structurés à partir d'un précurseur chimique liquide. Ce procédé utilise des torches de projection classique (plasma ou flamme) sous pression atmosphérique ou contrôlée. Généralement, un atomiseur permet d'amener le précurseur chimique sous forme d'un brouillard de fines gouttelettes (10 à 100 μm en moyenne) au sein du plasma. Les différents mécanismes, prenant place lors de l'interaction plasma / gouttes de précurseur, sont résumés sur la figure I-3 [67].

Après fragmentation des gouttes de solution en gouttelettes par le plasma, l'augmentation de température, des gouttelettes ainsi formées, entraîne l'évaporation du solvant et la précipitation des précurseurs (ou du soluté) en « corps », plus ou moins poreux, dépendant de la nature de la solution injectée et des conditions thermophysiques contrôlant la précipitation (zone A). Les corps ainsi formés se divisent en trois zones : une coquille solide, un cœur liquide et une couche de gaz séparant les deux premiers éléments. La formation du précipité dépend principalement de la taille des gouttelettes et de la fraction massique initiale de soluté. Pour les petites gouttelettes, aux alentours de 5 μm , quelque soit la quantité initiale de soluté, la précipitation englobe celles-ci entièrement formant ainsi de petites particules solides [68].

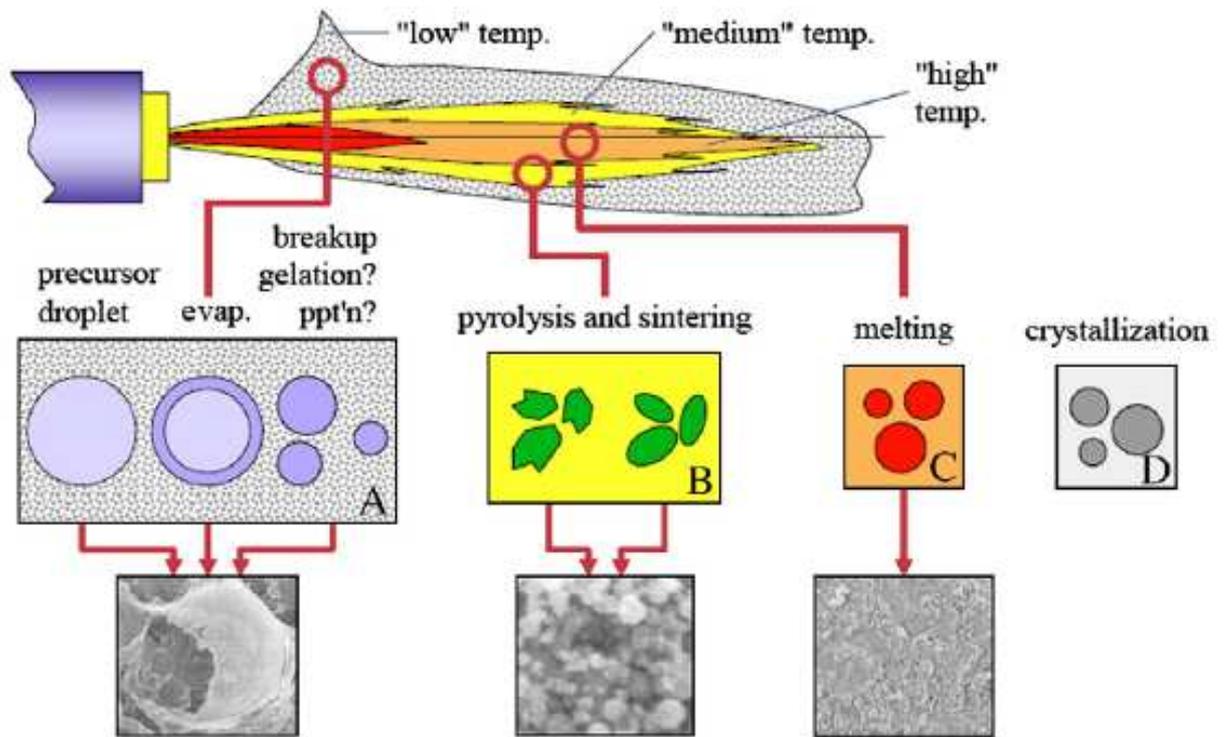


Fig. I-3 : Schéma des différents mécanismes prenant place lors de l'interaction plasma / solution de précurseur [67].

Pour les gouttelettes de plus grande taille ($> 40 \mu\text{m}$), la précipitation se fera soit en volume soit en surface (i.e. précipitation totale ou partielle) selon la quantité de précurseur au sein de celle-ci, donnant lieu à différentes morphologies de grains [68].

Les particules subissent ainsi différents traitements selon leur taille et leur parcours au sein du plasma avant d'impacter à la surface du substrat. Pour les particules voyageant au cœur du plasma et les plus petites d'entre elles, les mécanismes de pyrolyse et de frittage puis de fusion prennent place (mécanisme A, B, C de la figure I-3). En périphérie du plasma, où la température est plus faible (2000 – 4000 K), probablement que seuls les mécanismes de pyrolyse et de frittage interviennent (mécanismes A, B). Enfin, des particules fondues peuvent se resolidifier et se cristalliser avant impact (mécanisme D). En fonction de la concentration de précurseur au sein des particules, différentes architectures de dépôt pourront alors être obtenues, du dense au poreux, constituées de lamelles bien fondues et de particules semi pyrolysées [67, 69]. Ces dernières étant en grande partie responsables de la porosité au sein des dépôts réalisés par SPPS (voir figure I-4). En effet, les fissurations verticales, qui apparaissent au sein de la structure, sont dues à l'inclusion dans le dépôt de ces particules non totalement pyrolysées et provenant de gouttes n'ayant pas pénétré au coeur du plasma.

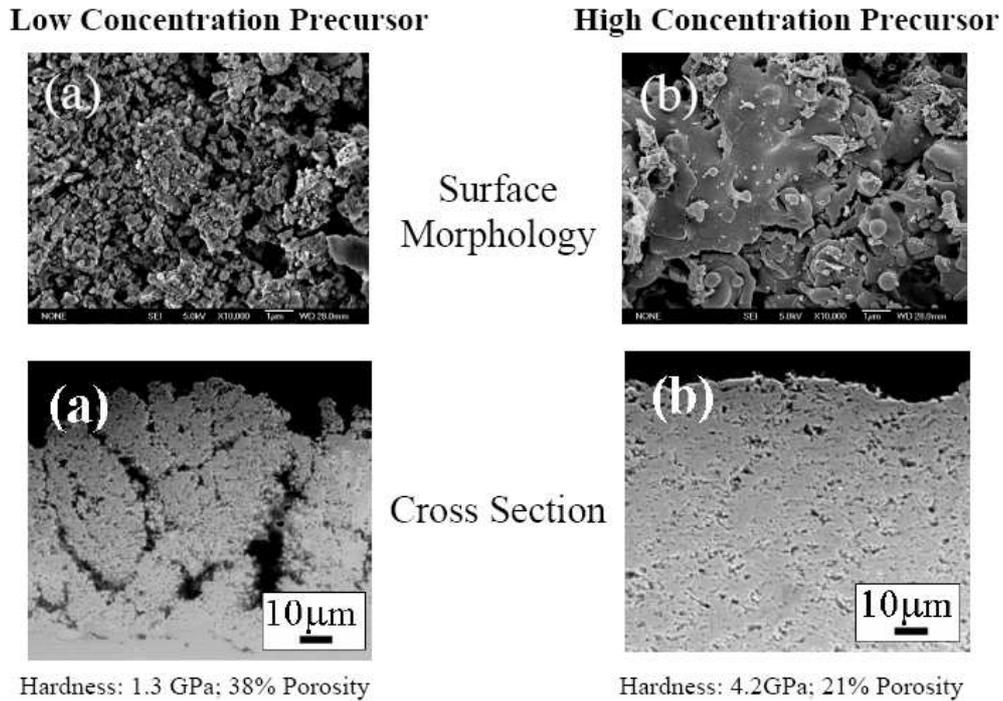


Fig. I-4 : Possibilité d'obtenir des dépôts denses ou poreux en fonction du taux de précurseur : a) taux faible = dépôt poreux, b) taux élevé = dépôt dense [69].

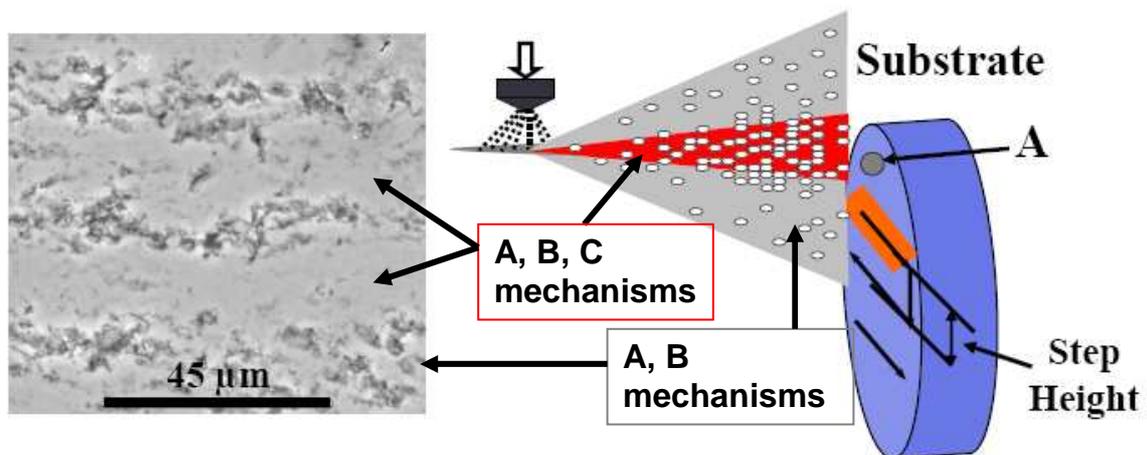


Fig. I-5 : Visualisation de la porosité entre deux passages consécutifs de torche de par la présence de particules non totalement pyrolysées en périphérie du plasma [72].

Lors des passages successifs de la torche, les inclusions se pyrolysent avec une variation non négligeable de volume induisant la fissuration verticale du dépôt [70 - 73].

Récemment, Jordan et al [74] ont étudié l'injection de la solution par atomisation dans un plasma dans le but de diminuer le nombre de particules qui ne sont pas totalement pyrolysées. Cette diminution se fait à travers l'homogénéisation de la taille des gouttes

injectées et de leurs trajectoires, car, outre les particules de grandes tailles, se sont les particules qui circulent en périphérie du jet de plasma qui ne sont pas complètement pyrolysées (voir figure I-5). La porosité et les défauts d'empilement se localisent alors préférentiellement à la limite entre deux passages consécutifs de la torche, soulignant l'importance de l'injection de la solution (angle du cône de dispersion, tailles des gouttes..) mais aussi (même si l'auteur n'en fait pas mention) de la cinématique de réalisation de dépôt. Le dépôt de zircone formé dans les meilleures conditions d'injection de solution est présenté sur la Figure I-6. Le dépôt de zircone réalisé est dense et ne présente pas de fissures verticales. Il a pu être obtenu en diminuant la taille des gouttes injectés et l'angle du cône de dispersion en sortie de la buse d'atomisation. Ainsi en adaptant la quantité de mouvement des gouttes de sorte qu'elles pénètrent au coeur du plasma, la quantité de particules non pyrolysées diminuent limitant ainsi la porosité et l'apparition de fissures verticales au sein du dépôt.

Beaucoup de travaux ont ainsi permis d'améliorer ce procédé SPPS, notamment en étudiant les propriétés de la solution (solvant, taux de précurseur...) et son mode d'injection (taille de gouttes, angle de dispersion du cône...). La compréhension des phénomènes physico-chimiques impliqués lors de la projection de solution (fragmentation, précipitation...) a ainsi permis de réaliser différents types de dépôts (allant du dense au poreux). Une alternative à ce procédé, afin de réaliser des dépôts finement structurés et de faible épaisseur, est la projection plasma d'une suspension de particules submicroniques.

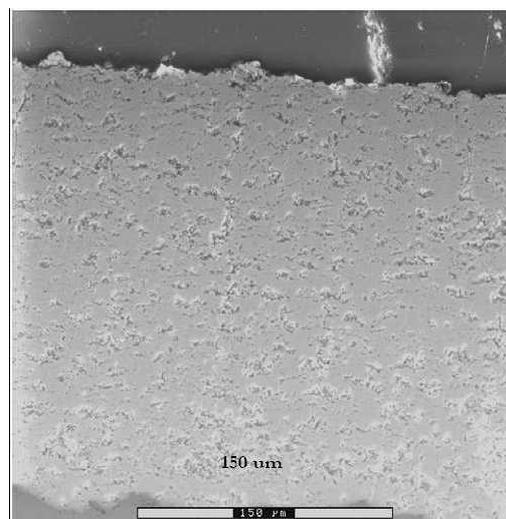


Figure I-6 : Dépôt de YSZ réalisé en SPPS, de structure relativement dense, sans fissures verticales, obtenu après optimisation de l'injection de solution [74].

I. 4. Projection plasma de suspension

La projection plasma de suspension (Suspension Plasma Spraying, SPS) est une technologie émergente permettant d'élaborer des couches finement structurées et de faible épaisseur (5 à 50 μm) par rapport à celle obtenues en projection plasma conventionnel (APS) [75]. Le procédé SPS consiste à injecter mécaniquement ou par atomisation, une suspension de particules submicroniques, voir nanométriques, présentant typiquement un diamètre moyen de particules compris entre 0,02 et 1 μm . L'injection de suspension peut être interne ou externe à la torche plasma et s'effectue de façon radiale ou axiale. Dès la pénétration au sein du jet plasma deux phénomènes se produisent : la fragmentation du jet de liquide ou de gouttes en gouttelettes et la vaporisation du solvant (deux ordres de grandeurs séparent les temps de ces deux mécanismes). Les particules ainsi « libérées de leur gangue liquide » sont alors traitées par l'écoulement plasma. Les différents transferts thermiques et cinétiques entraînent la fusion et l'accélération des particules jusqu'à leur impact sur le substrat à recouvrir, s'étalant et se solidifiant, formant ainsi le dépôt.

I. 4. 1. Systèmes d'injection

Deux techniques principales, présentant chacune des caractéristiques spécifiques, sont utilisées afin d'injecter la suspension (ou la solution) au sein du jet plasma : soit par atomisation ou nébulisation (dite atomisation secondaire) [74, 76, 77], où un brouillard de fines gouttelettes est injecté au sein de l'écoulement plasma, soit par injection « mécanique » d'un filet fluide (dite atomisation primaire) [78 - 81], décrit par un jet continu ou par un jet de gouttes.

I. 4. 1. 1. Atomisation

Dans ce type d'injection, le liquide est injecté avec une faible vitesse à l'intérieur d'une buse où il est fragmenté par un gaz, souvent de l'argon, dit gaz secondaire. Un nuage de fines gouttelettes, en découle alors, présentant une dispersion en taille (typiquement de 2 à 100 μm) et en vitesse (5 à 60 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), voir figure I-7.

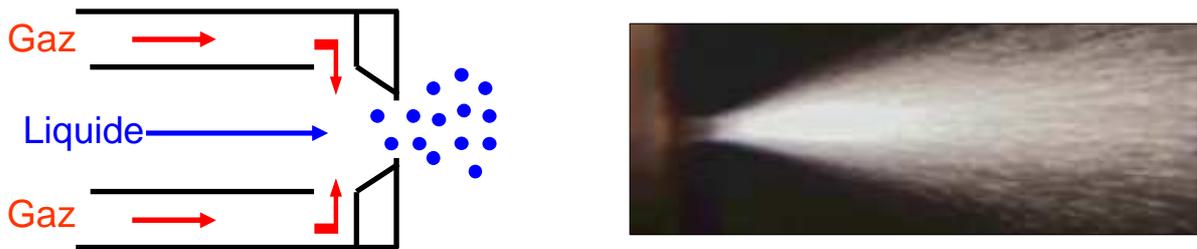


Fig. I-7 : Schéma de principe de l'atomisation d'un jet liquide et visualisation du cône de dispersion de gouttelettes en sortie de buse.

Celui-ci perturbe le jet plasma de façon non homogène et une fraction de gouttelettes peut alors le contourner. Il faut donc bien paramétrer la vitesse et la quantité du gaz atomisant pour ne pas trop perturber le jet plasma et entraîner de ce fait, un mauvais traitement des particules et une chute du rendement de dépôt.

L'atomisation est principalement fonction de la vitesse relative entre le gaz et le liquide, de la géométrie de la tuyère et enfin des propriétés du liquide (densité, tension de surface, viscosité...) [82]. Par exemple, le passage de l'éthanol à l'eau en tant que solvant, modifie le diamètre moyen des gouttelettes de 70 à 200 μm [76]. Nous pouvons aussi relier la fragmentation des gouttes à des nombres adimensionnels comme le nombre de Weber, We (rapport entre les forces aérodynamiques apportées par l'écoulement et la tension de surface du liquide), ou le nombre d'Ohnesorge, Z , incluant les effets de la viscosité du liquide (nous reparlerons de ces deux nombres ultérieurement, paragraphe I. 4. 2. 2.). Les travaux de Rampon et al. [77] ont ainsi montré que la dispersion en taille de gouttes varie en fonction de la valeur de ces nombres adimensionnels.

Différentes technologies d'atomisation peuvent être utilisées afin d'injecter la suspension ou la solution au sein du plasma présentant chacune des caractéristiques spécifiques. En reprenant l'exemple précédent sur l'optimisation de l'injection par Jordan et al. [74], nous notons que les auteurs ont utilisé quatre procédés différents pour atomiser le liquide donnant lieu à quatre dispersions en taille de gouttes différentes. Ce n'est que très récemment que l'atomiseur capillaire a été mis au point au sein de leur laboratoire. Celui-ci présente de très bonnes caractéristiques d'atomisation en générant un angle de dispersion très faible et une distribution en taille de gouttes comprise entre 1 et 20 μm .

I. 4. 1. 2. Injection par filet fluide

Dans ce cas, deux techniques principales peuvent être utilisées : soit une injection par différences de pression entre les réservoirs contenant le liquide et la sortie de l'injecteur, entraînant une fragmentation « naturelle » du jet continu en jet de gouttes, soit, en utilisant un système magnétostrictif ou piézoélectrique en amont de l'injecteur permettant d'imposer des impulsions de pression à fréquences variables (généralement au dessus de quelques dizaines de kHz). Nous assistons alors à une fragmentation assistée du jet par excitation.

Il est à noter que la condition d'interaction optimale entre deux jets concourants est que leurs densités de flux de quantité de mouvement respectives présentent des valeurs équivalentes. En revanche, pour obtenir une pénétration « efficace » d'un jet de suspension au sein d'un écoulement plasma, il faut que la densité de flux de quantité de mouvement apportée par le liquide soit très supérieure à celle du plasma [75, 83, 84]. Ceci souligne l'importance des phénomènes de fragmentation puis de vaporisation, qui font qu'on ne peut considérer une goutte de suspension comme une sphère solide, en particulier dès qu'elle pénètre dans le jet plasma.

Le système d'injection d'un filet fluide par différence de pression a été développé au laboratoire SPCTS [78, 79, 85 - 88]. Le système est constitué de 4 réservoirs pressurisés renfermant la, ou les différentes suspensions à projeter et le solvant de rinçage. Ces différents réservoirs sont reliés à l'injecteur, constitué d'un tube en acier inoxydable sur lequel est monté une pastille en saphir percée dans trou calibré. Les équations de Poiseuille montrent que, pour un écoulement laminaire, la surpression à appliquer pour assurer un débit massique donné, varie comme d_i^{-4} , où d_i est le diamètre en sortie de buse.

En sortie de la buse d'injection, le jet de liquide s'écoule avec un diamètre compris entre 1,2 et 1,5 fois le diamètre de l'injecteur, d_i , en fonction de la forme de celui-ci et de la pression appliquée aux réservoirs. Puis, après une distance parcourue de 100 à 150 fois d_i , le jet liquide se fragmente en gouttes de taille égale à 1,3 à 1,6 fois le diamètre du jet, de par les instabilités de Rayleigh – Taylor [89]. Ainsi, voir figure I-8, en ajustant la distance entre l'injecteur et le jet plasma nous pouvons injecter, soit un jet continu, soit un jet de gouttes [90].

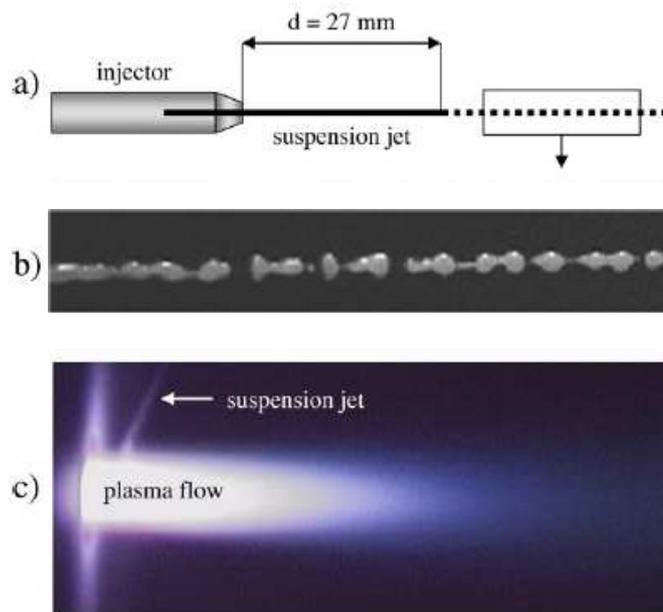


Fig. I-8 : a) schéma de l'injection mécanique de suspension avec visualisation de la distance de fragmentation du jet continu en jet de goutte, b) photographie typique du dit jet et, c) de l'injection du jet de suspension au sein du plasma [90].

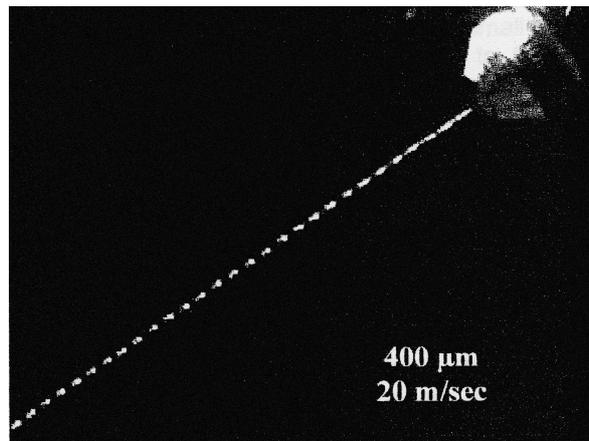


Fig. I-9 : Visualisation d'un jet de suspension produit par un système magnétostrictif [80].

Par exemple, pour une suspension de zircone dispersée dans de l'éthanol, chargée à 20% en masse, envoyée à travers un injecteur de $150\ \mu\text{m}$ à la pression de $0,5\ \text{MPa}$, la fragmentation du jet, s'écoulant avec un débit de $0,47\ \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, se fait aux alentours de $27\ \text{mm}$ générant des gouttes de l'ordre de $300\ \mu\text{m}$ [91].

Le système d'injection magnétostrictive a été utilisé par Oberste-Berghaus et al. [80]. Ce système opère avec des impulsions supérieures à $30\ \text{kHz}$, produisant des gouttes de 220 à $500\ \mu\text{m}$, avec des vitesses pouvant varier de 8 à $24\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ (voir figure I-9). L'équipe de Siegert

et al. [81] a, quant à elle, employé une pompe péristaltique, munie d'une seule voie d'injection avec un diamètre compris entre 0,2 et 0,7 mm, qui leur a permis d'injecter une suspension avec des vitesses variant de 0,7 à 28 m.s⁻¹. Enfin, Blazdell et Kuroda [92] ont utilisé un injecteur semblable à ceux utilisés dans les imprimantes à jet d'encre continu, pour injecter les suspensions au cœur d'un jet de plasma d'arc soufflé. Celles-ci, sont injectées sous l'effet d'une pression appliquée (jusqu'à 0,5 MPa) à travers un trou de 50 µm de diamètre. Un cristal piézoélectrique superpose une onde de pression, à la fréquence de 64 MHz, qui va réguler la fragmentation du jet de liquide en gouttes calibrées de 100 µm de diamètre, uniformément espacées.

Nous venons donc de parcourir les différents moyens d'injection, que ce soit par atomisation du liquide en un brouillard de fines gouttelettes ou par l'injection d'un filet fluide où la fragmentation se produit naturellement ou sous l'effet d'une excitation. A première vue, il semble que l'injection d'un filet fluide soit plus adaptée à notre procédé. En effet, d'une part, l'atomisation engendre un cône de gouttelettes avec un angle de dispersion plus ou moins grand (localisation des gouttes injectées au sein du plasma différente), et d'autre part, ces gouttes présentent une dispersion en taille et en vitesse ne permettant pas, à priori, d'injecter l'ensemble de la suspension de façon optimale. Les avantages de l'injection mécanique par rapport à l'atomisation peuvent être regroupés en trois points :

- permet d'éviter la perturbation du jet plasma par le gaz atomiseur
- injection de gouttes avec une vitesse et une trajectoire unique,
- possibilité d'injecter les gouttes en un point spécifique du jet plasma à l'aide d'un système de positionnement par microdéplacement.

De plus, il semble inutile de trop sophistiquer le système d'injection car les instabilités du plasma annulent complètement l'effet de qualité d'un jet bien calibré. Nous avons donc choisi pour notre procédé et la suite des travaux d'utiliser l'injection d'un filet fluide par différence de pression.

I. 4. 2. Travaux antérieurs réalisés au SPCTS : vers une meilleure compréhension des mécanismes impliqués en SPS

Ces différentes recherches, menées depuis une dizaine d'année, ont donné lieu aux thèses de K. Wittman, J. Fasilleau, C. Delbos, et R. Etchart Salas, par ordre chronologique. Nous retiendrons ici quelques points importants du procédé sans prétendre présenter l'ensemble des travaux effectués.

I. 4. 2. 1. K. Wittman

Tout d'abord, K. Wittman est la première à avoir montré la faisabilité du procédé, notamment de par la réalisation de collectes de splats à différentes distances, où des particules fondues, après passage au sein de l'écoulement plasma, se déposaient belle et bien à la surface du substrat (voir figure I-10) [78, 85]. De plus, cette série d'expériences a soulevé un point critique du procédé, à savoir, la distance de projection. En effet, la faible inertie thermique et cinétique des particules projetées en SPS, du fait de leur taille réduite, implique une faible distance de projection (typiquement de 30 à 60 mm) afin d'éviter des phénomènes parasites comme la resolidification des particules avant impact. Ainsi, à 20 mm de la sortie de tuyère, les particules collectées sont présentes sous la forme de lamelles étalées, d'agrégats et de grains plus ou moins fondus, montrant qu'à cette distance le transfert thermique plasma particule a été insuffisant. A l'opposé, à 100 mm de la sortie de tuyère, les particules collectées ne se présentent plus que sous l'aspect de sphères, ce qui correspond à des particules fondues puis resolidifiées avant leur impact du fait de leur faible inertie thermique. Enfin, à 40 mm, les particules se présentent essentiellement sous la forme de lamelles bien étalées.

Puis, K. Wittman a réalisé différentes études sur les propriétés de la suspension et, notamment sur l'influence du solvant, et sur la configuration d'injection [85]. En premier lieu, le choix du solvant semble être déterminant pour les différentes étapes du traitement de la suspension par le plasma et le devenir des gouttes ainsi formées. En effet, de par ses propriétés (tension de surface, viscosité, chaleur latente de vaporisation, etc.), les mécanismes de fragmentation et de vaporisation seront altérés entraînant une modification des temps et des distances caractéristiques pour que ces processus arrivent à terme.

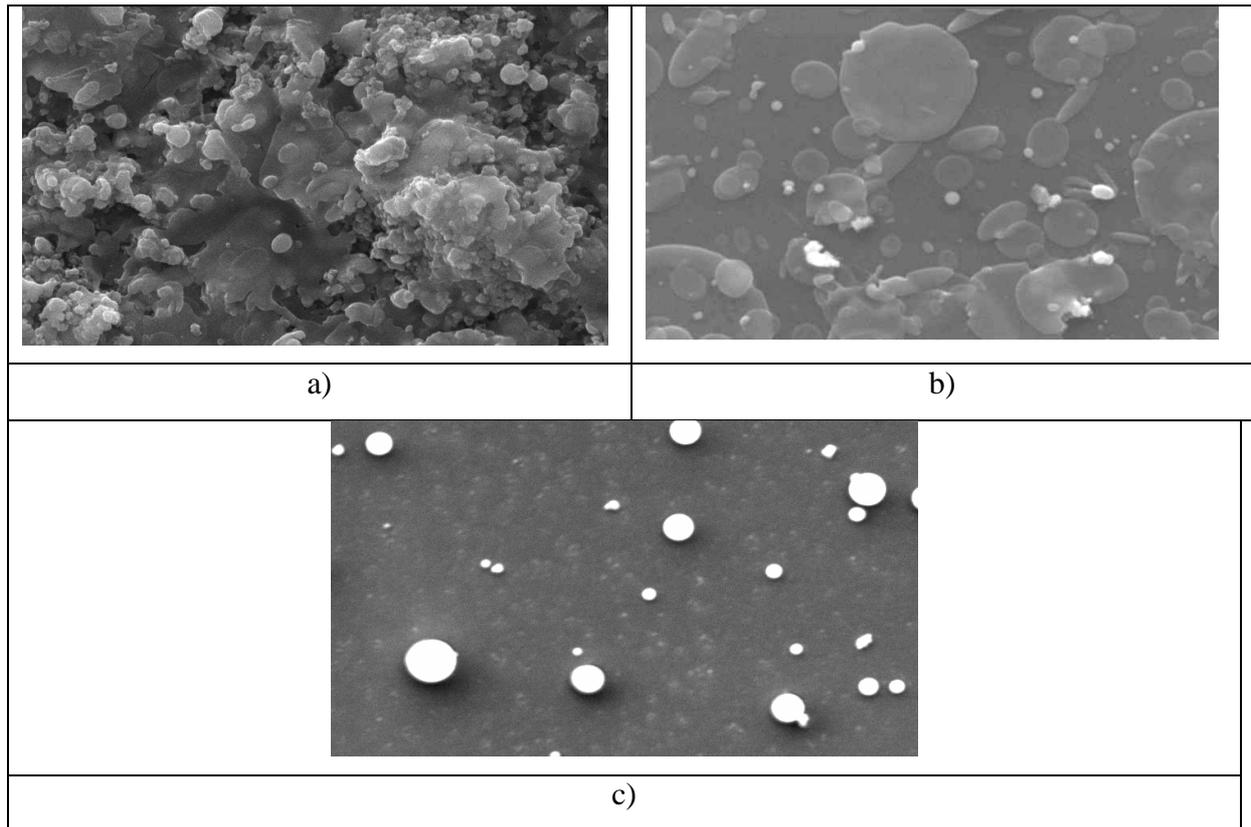


Fig. I-10 : Collecte de splats réalisée respectivement à une distance de projection de a) 20 mm, b) 40 mm, c) 100 mm après la sortie de tuyère (Ar-H_2 45 / 15 NL.min⁻¹, $I = 500$ A, $\varnothing = 6$ mm) [78].

Tab. I-1 : Quelques propriétés de l'eau et de l'éthanol.

Solvant		Eau (H ₂ O)	Ethanol (C ₂ H ₅ OH)
Masse molaire (kg.mol ⁻¹)		18.10 ⁻³	46.10 ⁻³
Masse volumique (kg.m ⁻³)		998	787
Température d'évaporation T _e (K)		373	351,3
Tension de surface σ (J.m ⁻²)	à 293 K	72,75.10 ⁻³	21,98.10 ⁻³
Viscosité η (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹)	à 293 K	1,0.10 ⁻³	1,2.10 ⁻³
Enthalpie de vaporisation à T _e (J.kg ⁻¹)		2,265.10 ⁶	0,84.10 ⁶
Chaleur spécifique c _p à 293 K (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)		4,18.10 ³	2,44.10 ³
Chaleur latente de vaporisation (J.kg ⁻¹)		2,3.10 ⁶	0,87.10 ⁶
c _p .(T _e -T _g) (J.kg ⁻¹)		0,33.10 ⁶	0,14.10 ⁶
L _v + c _p .(T _e -T _g) (J.kg ⁻¹)		2,63.10 ⁶	1,01.10 ⁶

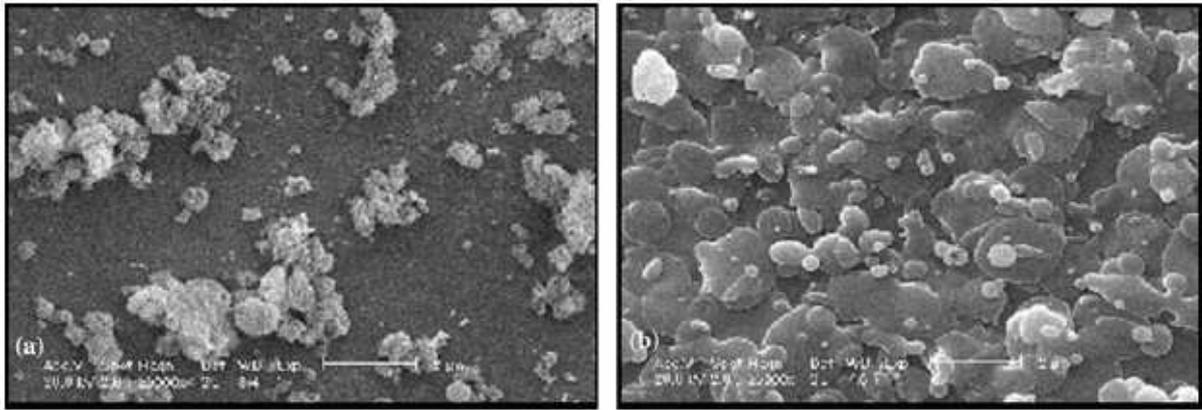


Fig. I-11 : Influence du solvant sur la morphologie des particules collectées : a) eau, b) éthanol (Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, I = 500 A, Ø = 6 mm) [78].

De plus, l'observation par K. Wittman de l'interaction plasma / solvant par spectrométrie d'émission [78, 85] a aussi montré que le jet plasma était scindé en deux parties dans les régions proche du point d'injection, caractérisé par une chute de sa température. Puis, il retrouve son homogénéité lorsque les éléments constitutifs du solvant sont entièrement vaporisés, dissociés puis complètement mélangés au jet plasma. Ainsi, l'énergie dépensée lors des transferts thermiques et cinétiques au cours de ces différentes étapes est perdue pour le traitement ultérieur des particules. Par exemple, la comparaison entre deux solvants, l'eau et l'éthanol (voir tableau I-1), montre que la tension de surface de l'eau est supérieure à celle de l'éthanol entraînant une augmentation de la distance de fragmentation du liquide et modifiant la taille finale des gouttes dans un rapport d'environ 3,3. De plus, la vaporisation de l'eau requiert 2,63 MJ.kg⁻¹ contre seulement 1,01 MJ.kg⁻¹ pour l'éthanol. Cette consommation d'énergie peut être critique pour le traitement ultérieur des particules comme le montre la collecte de splats de la figure I-11.

Enfin, K. Wittman a proposé une première chronologie des mécanismes impliqués lors de l'interaction plasma / suspension : 1) fragmentation des gouttes initiales en fines gouttelettes, 2) vaporisation du solvant, et enfin, 3) fusion et 4) accélération des particules jusqu'à leur impact à la surface du substrat à revêtir.

I. 4. 2. 2. J. Fasilleau

J. Fasilleau a repris les travaux de K. Wittman et a réalisé une estimation plus raffinée des temps caractéristiques des mécanismes se déroulant en vol, en prenant en compte les différentes trajectoires des particules au sein de l'écoulement plasma et les effets de taille sur les coefficients de transfert [83, 93]. Pour les petites particules ($< 5 \mu\text{m}$), il faut apporter une correction aux coefficients de transfert de par l'effet de raréfaction (ou effet Knudsen). Puis, il faut aussi tenir compte de la couche de vapeur, qui se développe autour de l'« objet » à traiter, caractérisée par de forts gradients de températures, formant ainsi une zone tampon entre l'objet et le milieu environnant. Les calculs réalisés par J. Fasilleau conduisent aux résultats suivants (voir figures I.12., I.13.) pour les différents temps caractéristiques de fragmentation et de vaporisation du solvant, puis d'accélération et de fusion complète des particules.

Ainsi, la comparaison entre le temps de fragmentation et le temps de vaporisation, d'une goutte de suspension voyageant au sein d'un écoulement plasma, dans les conditions standards de projection (Ar-H_2 45 / 15 NLmin^{-1} , 500 A, $\text{Ø} = 6 \text{ mm}$), montre que deux à trois ordres de grandeur séparent le temps d'exécution de ces deux mécanismes et, que cette différence augmente lorsque sont pris en compte les différentes corrections apportées aux coefficients de transfert (voir figure I.12.). Par exemple, une goutte d'éthanol de $300 \mu\text{m}$ de diamètre, plongée dans un plasma d' Ar-H_2 caractérisé par une température de 10000 K et une vitesse de 1000 m.s^{-1} , présente un temps de vaporisation estimé à $\sim 0,5 \text{ ms}$ alors que le temps de fragmentation est quant à lui évalué aux alentours de $0,3 \mu\text{s}$.

Ces phénomènes de fragmentation et de vaporisation expliquent les observations par spectroscopie d'émission réalisées par K. Wittman (paragraphe I. 4. 2. 1.). En effet, quelques millimètres après le point d'injection, l'ensemble de ces mécanismes est achevé et le plasma retrouve sa symétrie. Le jet liquide est complètement fragmenté, le solvant vaporisé et les différents composants de celui-ci sont alors uniformément mélangés au jet plasma. Il ne reste alors plus que les particules solides, précédemment transportées dans leur nacelle liquide, qui vont subir différents traitements thermiques et cinétiques jusqu'à leur impact sur le substrat à recouvrir.

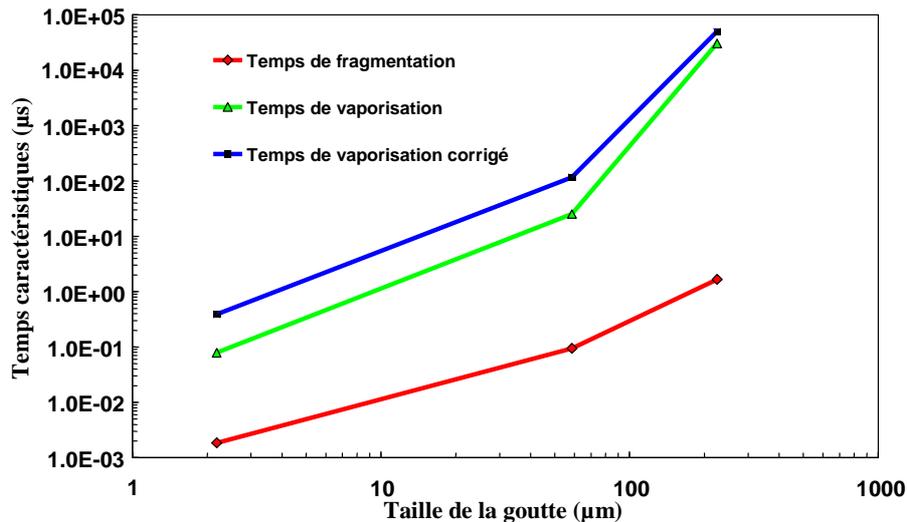


Fig. I-12 : Evolution des temps de fragmentation et de vaporisation d'une goutte d'éthanol en fonction de son diamètre, avec et sans correction des coefficients de transfert [83] (Ar-H₂ 45 / 15 NLmin⁻¹, 500 A, Ø = 6 mm).

Les estimations du temps caractéristique de transfert dynamique et de l'évolution de la vitesse ainsi transférée à la particule le long de son parcours et en fonction du temps [87, 93], pour des particules de zircone, de différents diamètres, dans les conditions standard de projection, montrent que les particules sont d'autant plus sensibles aux phénomènes de non continuité que leur diamètre est petit (fig. I-13 a) et b)). De plus, les plus petites d'entre elles (de part leur faible inertie cinétique) sont très sensibles à leur environnement et seront accélérées (puis décélérées) d'autant plus rapidement que leur taille est réduite. Enfin, pour le transfert thermique plasma / particules, les calculs réalisés montrent (fig. I-13 c) et d)), comme pour le transfert dynamique, que plus les particules sont petites, plus celles-ci sont sensibles à leur environnement, i.e., plus les temps d'exécution des mécanismes de fusion et de resolidification seront bref. Ainsi, deux ordres de grandeur séparent le temps caractéristique de transfert thermique d'une particule de zircone de 5 μm de diamètre, à celui d'une même particule mais cette fois ci de 0,1 μm.

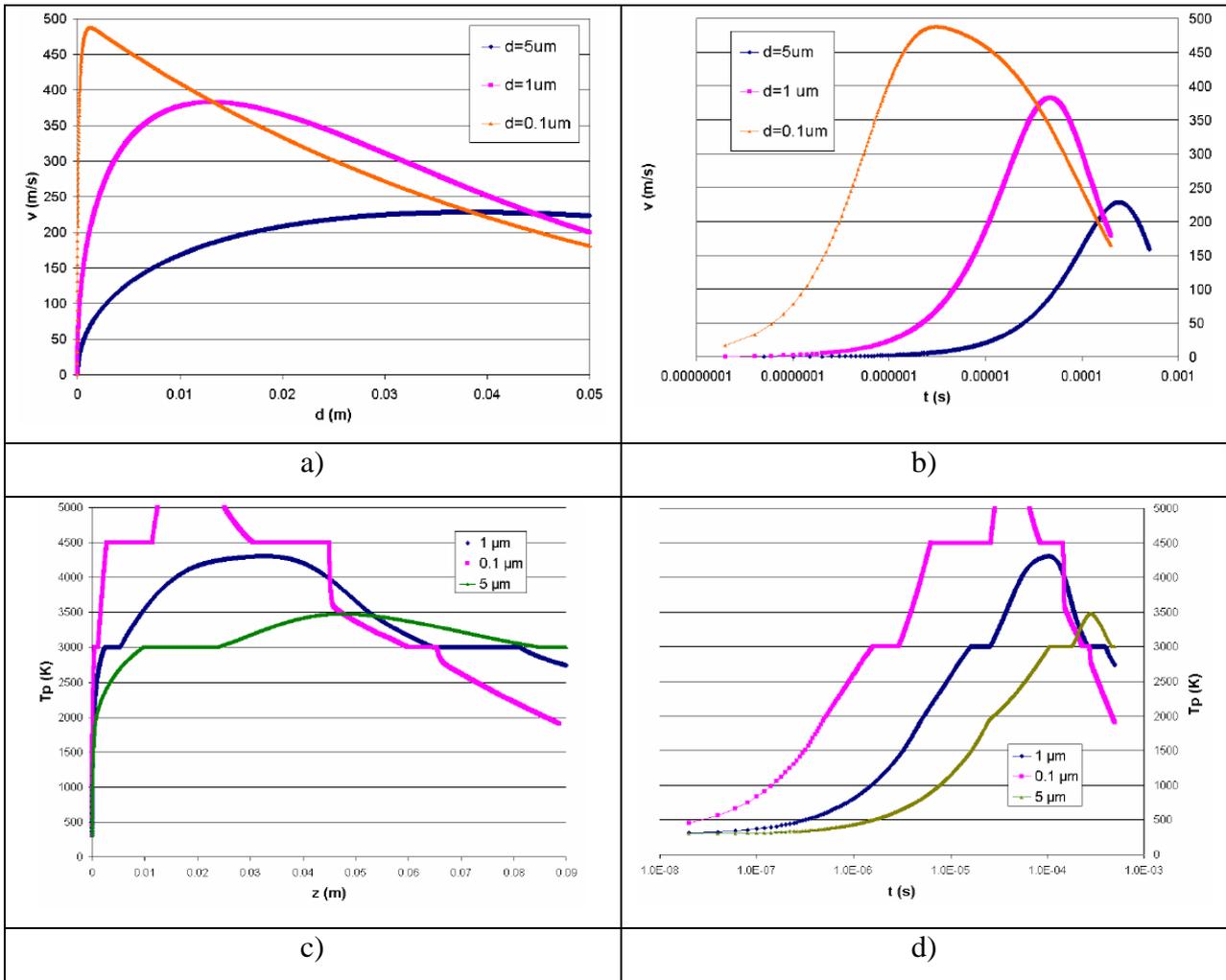


Fig. I-13 : Evolution de la vitesse et de la température de particules de zircone de différents diamètres respectivement en fonction a), c) de la distance parcourue, et b), d) du temps de vol pour différentes tailles de particules, plongées dans un plasma Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, I = 500 A, T = 10000 K, V = 1000 m.s⁻¹, $\rho = 3.10^{-2}$ kg.m⁻³, $\mu = 2,4.10^{-4}$ Pa.s, $\mu_f = 1,5.10^{-4}$ Pa.s, $\rho_f = 6.10^{-2}$ kg.m⁻³ [93].

Remarque :

Les phénomènes de déformation et de fragmentation du jet de suspension, principalement influencés par la densité et la viscosité respectives du liquide et du plasma, par la vitesse et l'accélération relative entre ces deux derniers, par le diamètre de la goutte et enfin par la tension de surface du liquide injecté, peuvent être caractérisés par des nombres adimensionnels : le nombre de Weber (gazeux) We, représentant le rapport entre les forces aérodynamiques du plasma et la tension de surface du liquide, qui est lui-même fonction du deuxième nombre, le nombre d'Ohnesorge Z, qui varie aussi, selon les propriétés physique

interne du liquide et la morphologie de la buse d'injection [75, 90]. Ces deux nombres sont déterminés par les relations suivantes :

$$We = \frac{\rho \cdot U^2 \cdot D_g}{\sigma_l} \quad [I.1]$$

$$Z = \frac{\mu_l}{\sqrt{\rho_l \cdot D_g \cdot \sigma_l}} \quad [I.2]$$

où μ_l est la viscosité cinématique du liquide (Pa.s)

Ils permettent de déterminer la cause et le type de fragmentation que subira le liquide. En effet, de nombreux travaux [94], depuis l'étude sur les instabilités d'un jet liquide par Rayleigh [89], ont été menés sur la perturbation et la fragmentation d'un jet liquide conduisant à une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu et de la fragmentation résultante associés à des valeurs spécifiques du nombre de Weber gazeux en relation avec le nombre d'Ohnesorge. Récemment, Hwang et al. [95] ou bien, Lee et Reitz [96] ont ainsi étudié les mécanismes de fragmentation de gouttes par un flux de gaz perpendiculaire à la direction du liquide avec des valeurs de densité de quantité de mouvement qui sont proches de nos conditions d'injection. Trois régimes de rupture de goutte ont alors été observés : le mode sac, le mode cisaillement, et le mode catastrophique pour des vitesses de gaz élevées. Le nombre de Weber gazeux et le nombre d'Ohnesorge apparaissent comme les deux paramètres prépondérants. Par exemple, les déformations et oscillations de la goutte commencent pour des nombres de Weber gazeux supérieurs à 1, la rupture en mode sac commence pour $We \sim 12 - 14$. Le mode cisaillement apparaît avec des We plus élevés, compris entre 80 et 350, et enfin, le mode catastrophique ($We > 350$). Nous pouvons comparer ces résultats au processus de fragmentation du jet de suspension. Cependant, de par les forts gradients radiaux au sein du plasma, les nombres de Weber et d'Ohnesorge sont en constante évolution respectivement de par, une augmentation des contraintes de cisaillement du plasma (évolution de la vitesse et de la température) associée à une diminution de la taille des gouttes de suspension et de sa viscosité. A cela s'ajoute une évolution temporelle de ces nombres due aux fluctuations de tension de l'arc de la torche. Cependant, le nombre de Weber est généralement supérieur à 10, dès la périphérie du jet plasma et dépasse aisément les 350 en son cœur, induisant une évolution de la fragmentation, vers un mode catastrophique, d'autant plus efficace que le jet de suspension se rapproche de l'axe du plasma.

Enfin, J. Fasilleanu et al. ont réalisé des collectes de splats afin de déterminer le degré d'étalement, ξ , (équation [I.3]) des particules [87]. Les particules fondues collectées se présentent majoritairement sous la forme de disques plus ou moins réguliers. Selon la taille des particules projetées, les lamelles obtenues pourront présenter différents diamètres (D_p) compris généralement entre quelques centaines de nanomètres et quelques micromètres et des épaisseurs (h_p) pouvant descendre jusqu'à quelques dizaines de nanomètres.

$$\xi = \frac{D_p}{d_p} \quad [I.3]$$

où d_p est le diamètre de la particule avant impact

Les valeurs d' ξ obtenues sont comprises entre 1,3 et 2,8. Or, certains splats collectés présentent des diamètres inférieurs à 100 nm, montrant que des particules de quelques dizaines de nanomètres se sont bien étalées à la surface du substrat.

I. 4. 2. 3. C. Delbos

C. Delbos a étudié l'influence de la granulométrie et de la morphologie des poudres en réalisant des statistiques sur les collectes obtenues à partir de différentes élaborations de poudre [79, 86, 87, 97]. Il a ainsi montré que plus la granulométrie de la poudre utilisée était resserrée et plus le dépôt se densifiait. Une taille de grains similaire permet, en effet, un traitement plus homogène des particules par le plasma. Elles arrivent alors au niveau du substrat en présentant des caractéristiques similaires (état de fusion, vitesse). En revanche une granulométrie large ne permet pas aux particules d'avoir une histoire thermique et cinétique identiques. Elles impactent alors à la surface du substrat sous différents états (fondues, infondues...) entraînant l'augmentation de la porosité du dépôt. De plus, il est apparu que les poudres anguleuses, réalisées par broyage attrition, présentaient un meilleur comportement en projection de suspension, vis-à-vis du plasma que les poudres sphériques obtenues, par exemple, par voie chimique. En effet, les petites particules sphériques, qui de surcroît, présentent une large distribution granulométrique, ont tendance à s'agglomérer. Lors de l'évaporation du solvant par le plasma, les agglomérats ainsi formés peuvent alors exploser libérant des particules ou des paquets de particules dans différentes zones du plasma (voir

figure I-14 a)). Celles-ci subiront alors différents traitements et au final une quantité importante de particules mal traitées (infondues et resolidifiées) se retrouvera piégée au sein du dépôt. Alors que les poudres anguleuses, de par leurs formes irrégulières, mieux dispersées au sein de la suspension, présentent peu d'affinité à l'agglomération et seront traitées de façon plus homogène (voir figure I-14 b)).

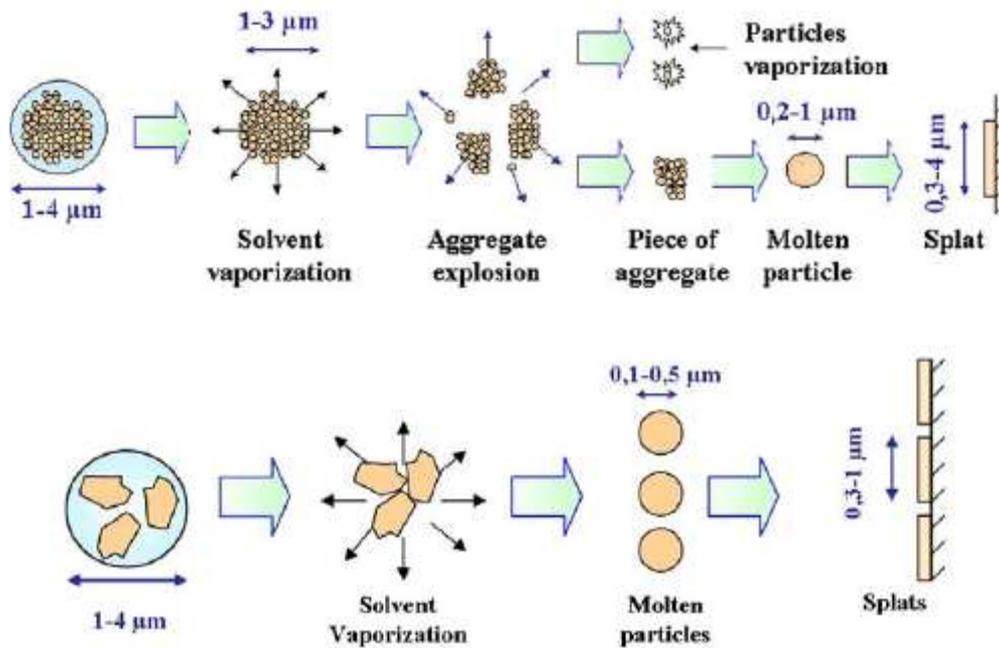


Fig. I-14 : Schéma du traitement des particules par le plasma : a) de poudres nanométriques sphériques présentes sous forme d'agrégats et d'agglomérats, b) de poudres submicroniques anguleuses [87].

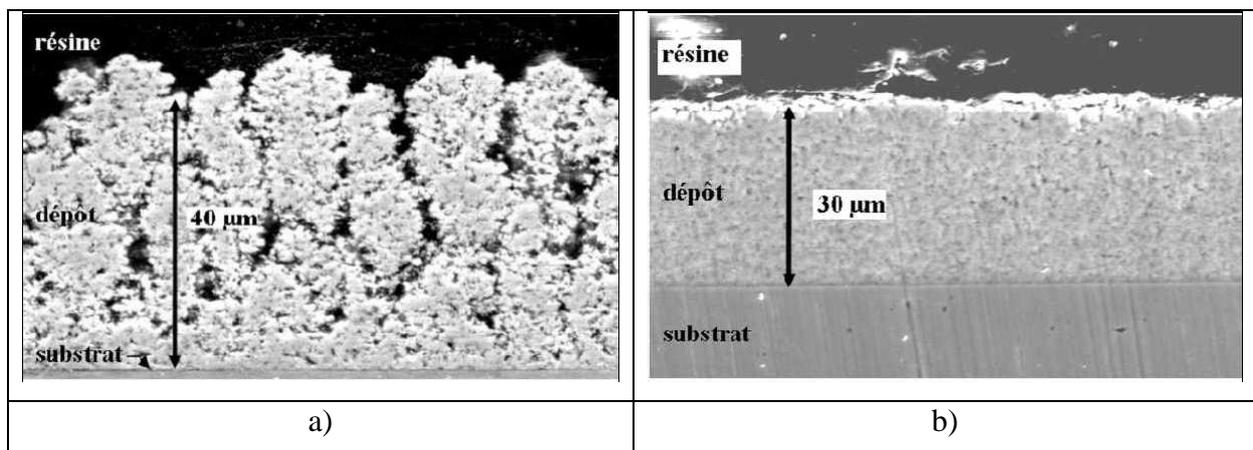


Fig. I-15 : Dépôts réalisés pour un mélange Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, I = 500 A, Ø = 6 mm, avec l'injection d'une suspension : a) de poudre sphérique nanométrique (Tosoh - TZ-8Y), b) de poudre submicronique anguleuse (Medipur obtenue par broyage attrition) [97].

Les dépôts obtenus avec ces deux types de poudre sont représentés figure I-15. Ainsi, la nature, la taille, la morphologie et la dispersion granulométrique de la poudre utilisée influencent grandement le traitement des particules au sein du plasma et les propriétés finales du dépôt ainsi obtenu.

Puis, C. Delbos a étudié l'influence de la nature et de la température du substrat sur la morphologie des splats collectés [86, 97]. Il s'avère, comme c'est le cas en projection conventionnelle, que le préchauffage du substrat permet un meilleur étalement des particules fondues et ceci quelque soit la nature du substrat (voir figure I-16).

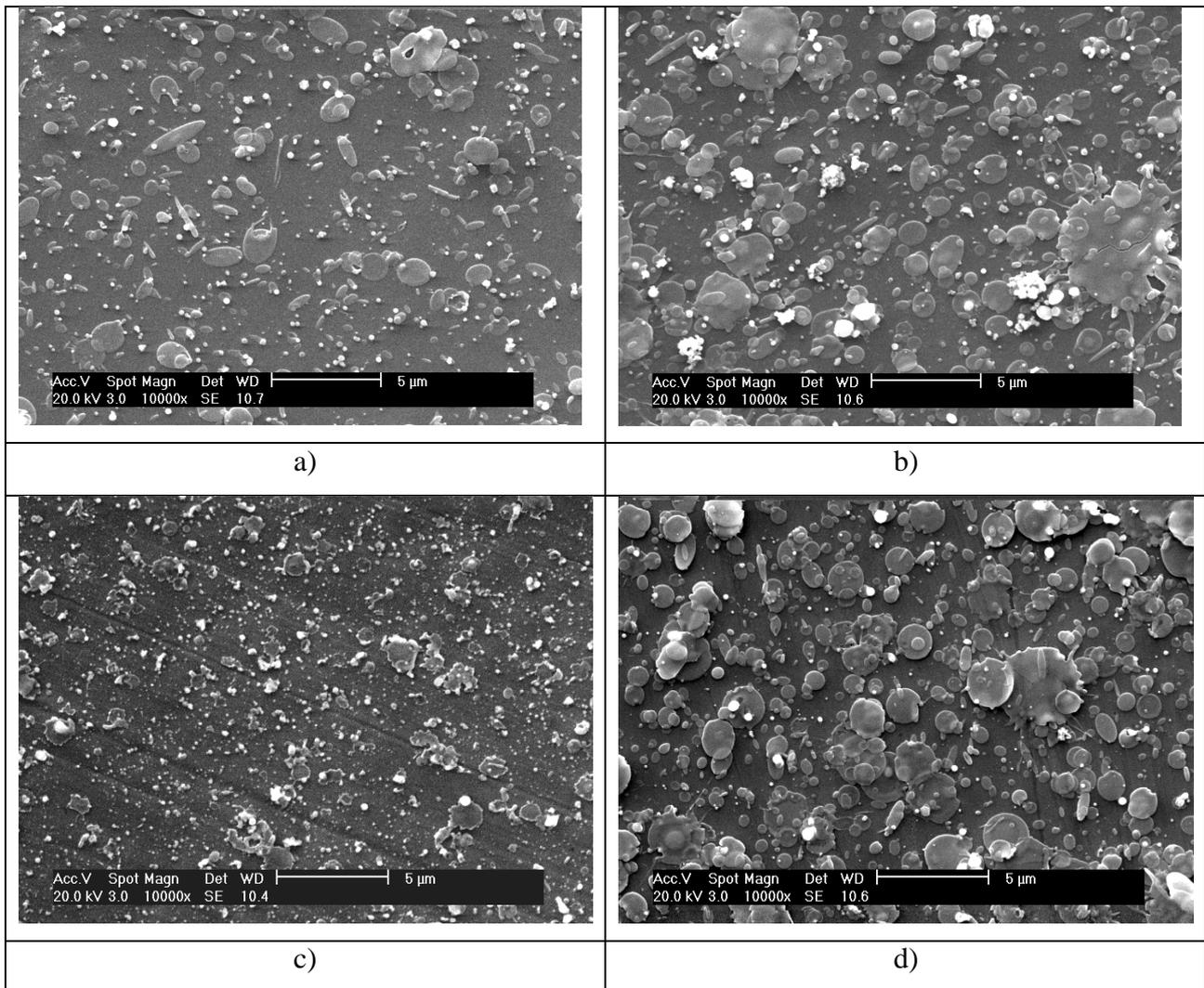


Fig. I-16 : Collecte de splats sur substrat en verre (a, b) et sur acier inoxydable 316L (c, d) pour différentes températures de préchauffage : a), c) T°C ambiante, b) T = 200°C, d) T = 400°C (Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, I = 500 A, Ø = 6 mm, distance de projection de 40 mm) [86].

Nous pouvons alors parler de température de transition (même si celle-ci n'est pas clairement définie) au-delà de laquelle les particules collectées, sur un substrat lisse, se présentent majoritairement sous la forme de « beaux » disques. Ceci peut s'expliquer par l'élimination des absorbas et condensas présents à la surface de l'échantillon à recouvrir, et par la formation d'une couche d'oxyde (dans le cas où le substrat est métallique) favorisant l'accroche et l'étalement des particules. D'autres travaux, réalisés par Delbos et al. [79, 97] sur des substrats présentant différentes rugosités, ont montré que le meilleur étalement de grain était obtenu pour une surface polie « miroir » (0,02 μm).

Enfin, il est le premier à avoir mis en évidence la difficulté de reproduire des dépôts aux propriétés définies. En effet, différents revêtements de YSZ et Ni pour application SOFCs ont été réalisés. Cependant, dans des conditions de projection apparentes similaires, différentes architectures de dépôt ont été obtenues. Il a ainsi montré la versatilité du procédé et la possibilité d'obtenir des couches de microstructure dense ou poreuse. Cependant, la qualité finale du dépôt varie d'une projection à l'autre soulignant un problème majeur de manque de reproductibilité. Ainsi, l'amélioration du procédé passe par une meilleure compréhension des paramètres influençant les propriétés finales du dépôt et, de leur interdépendance, ainsi que par la mise en place de contrôles en ligne afin d'assurer une certaine reproductibilité de l'expérience.

I. 4. 2. 4. R. Etchart Salas

R. Etchart Salas a étudié, entre autres, deux phénomènes particuliers et essentiels pour le procédé SPS, à savoir les fluctuations de la tension d'arc du jet plasma et le flux thermique transféré par celui-ci au substrat et au dépôt en formation [91, 98 – 101]. En effet, un jet plasma à arc soufflé est par nature fluctuant. Ceci est dû à la mobilité du pied d'arc le long de l'anode provoquant des modifications de la tension du plasma [102, 103] (voir chapitre II. 2. 2.). Or, la vitesse du jet tout comme l'enthalpie disponible est directement fonction de la tension d'arc. Par conséquent, le jet de suspension subira différentes fragmentations selon qu'il est injecté lors d'un niveau haut ou, au contraire, lors d'un niveau bas de la tension instantanée, comme en témoigne la figure I-17, où différentes fragmentations sont observées selon l'instant t où est prise la photographie, correspondant à différents niveaux de la tension instantanée, i. e., selon les propriétés du plasma rencontré (longueur du jet, enthalpie, vitesse,

etc.). Par exemple, l'étude réalisée par R. Etchart Salas et al. [91, 98], sur une torche SMF4 fonctionnant à 500 A sous un mélange Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, montre que le jet de plasma ainsi formé présente une tension moyenne de 60 V avec une forte variation de sa valeur comprise entre 40 et 100 V, soit $\Delta V / V = 1$. Les gouttes de suspension injectées dans un tel plasma subissent alors des traitements thermiques et cinétiques inhomogènes. De plus, les angles de dispersion et de déviation du jet de suspension lors de la nébulisation de celui ci par le plasma ont été observés [99, 101], voir figure I-18 a). Le jet de suspension présente un angle de dispersion relativement important ($\sim 64^\circ$), lors de son interaction avec l'écoulement plasma (Ar-H₂). Ceci montre la très grande hétérogénéité du traitement des particules de par des trajectoires très dispersées des gouttes de la périphérie au coeur du plasma. Une solution pour homogénéiser l'histoire thermique et cinétique des particules est d'utiliser un mélange de gaz plasmagènes composé d'éléments monoatomiques, comme par exemple un mélange Ar-He.

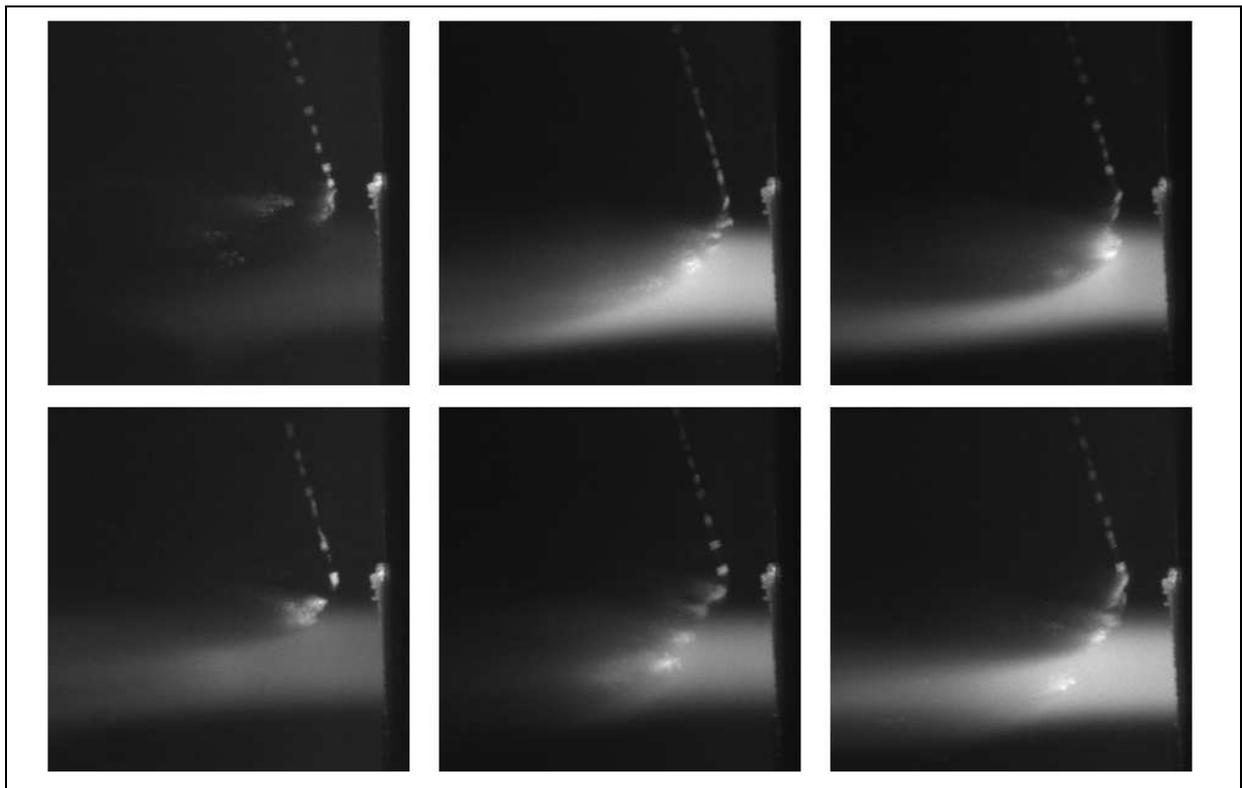


Fig. I-17 : Influence des fluctuations du jet plasma (Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, I = 500 A, $\varnothing = 6$ mm) sur la fragmentation d'un jet de suspension de zircone (7% en masse, $\Delta P = 0,4$ MPa), (photographies obtenues à l'aide du Spray Watch : temps d'ouverture de la matrice CCD 50 μ s, 2 flash laser de 1 μ s espacé de 5 μ s [91]).

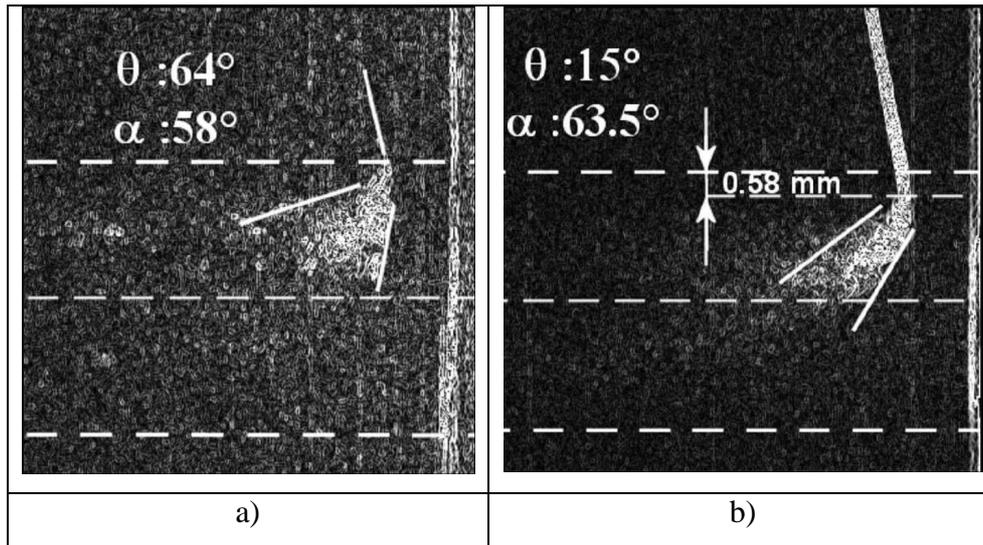


Fig. I-18 : Observations, de l'évolution de la pénétration et de la dispersion du jet de suspension lors de son injection dans un plasma a) très fluctuant ($\Delta V = 60$ V) Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, I = 500 A, $\varnothing = 6$ mm, et b) peu fluctuant ($\Delta V = 12$ V) Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, I = 700 A, $\varnothing = 6$ mm, par superposition de plusieurs clichés obtenues à l'aide du Spray Watch (capture synchronisée sur un niveau haut de la tension instantanée [75]).

En effet, un plasma généré avec ce type de mélange présentera une faible variation d'amplitude entre le niveau haut et le niveau bas de la tension instantanée. Ainsi, en reprenant la torche SMF4 mais générant cette fois ci un plasma fonctionnant sous Ar-He (30 – 30 NL.min⁻¹) avec I = 700 A, la tension d'arc moyenne est de 40 V et présente seulement une variation de 12 V (comparée à 60 V pour un mélange à base d'H₂). Tout au long de l'injection, les gouttes de suspension rencontrent alors presque le « même » plasma, entraînant ainsi une homogénéisation de leur traitement. De plus, la pénétration au sein du jet plasma semble plus efficace, limitant la fragmentation en périphérie, et diminuant l'angle de dispersion (de 64 à 15°), comme en témoigne la figure I-18.

Ensuite, R. Etchart Salas a réalisé des calculs simplifiés (voir paragraphe II. 2. 1. 6.) afin d'évaluer le flux de chaleur imposé au substrat en fonction de la distance de projection [91, 100]. Il est alors apparu, pour un plasma Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, I = 500 A, que le flux thermique transféré était compris entre 15 et 30 MW.m⁻² en passant d'une distance de tir de 60 à 40 mm. Pratiquement un ordre de grandeur sépare ce flux de celui classiquement transféré en projection conventionnelle, où la distance de projection est aux alentours de 100 mm. Ceci implique certainement des modifications de la microstructure de la couche finale et laisse supposer qu'un tel flux pourrait, par exemple, refondre des particules prédéposées ou densifier le dépôt en cours de réalisation de par une cinétique de refroidissement particulière

(voir paragraphe III. 4.). Cependant, quelques précautions devraient être prises lors de l'élaboration de couches par SPS afin d'éviter l'apparition de contraintes thermiques résiduelles qui pourraient être critiques pour le procédé, entraînant fissurations voir même, délamination du dépôt.

De plus, afin d'aller plus loin dans la compréhension des phénomènes régissant la construction du dépôt, Etchart Salas et al., par un procédé proche du line scan test [91, 101, 104], ont recueilli les particules selon leur provenance au sein du jet plasma dans un plan perpendiculaire à l'axe de celui-ci. Les résultats sont représentés schématiquement sur la figure I-19. Nous constatons que les particules bien traitées formant des lamelles bien étalées au niveau du substrat proviennent majoritairement des zones chaudes du plasma. Tout autour de celles-ci, les particules collectées sont de moins en moins nombreuses et se présentent de plus en plus sous la forme de bille (particules resolidifiées avant impact) ou sous forme de grains anguleux (particules dont le parcours se situe en périphérie du plasma), jusqu'à ce que leur nombre dépasse celles des particules bien traitées. L'aire du substrat récoltant majoritairement les splats est fonction, de la granulométrie de la poudre, des gaz plasmagènes, de la température et de la nature du substrat et surtout de la configuration d'injection et de la dispersion des trajectoires au sein du jet plasma. D'ailleurs, sur ce dernier point, il est à noter qu'une légère déviation apparaît entre l'axe d'injection (confondu avec l'axe de la torche) et l'axe du centre de masse des particules collectées.

Enfin, il est le premier à avoir réalisé des dépôts systématiques avec cinématique en X – Y. La construction du dépôt se fait en balayant l'échantillon de droite à gauche et à chaque butée, la hauteur de la torche est légèrement incrémentée. Une fois tout le substrat recouvert, la torche redescend à sa position initiale et le cycle peut recommencer (voir figure II-5). Nous avons alors un dépôt relativement homogène et uni, mais si nous effectuons plusieurs cycles, alors chaque cycle correspond à une couche et l'adhésion de ces différentes couches, entre elles, est relativement faible (voir figure I-20). Nous remarquons au passage une similitude avec le dépôt réalisé par Jordan et al. [72] (figure I-5) où les particules mal traitées s'insinuaient entre chaque passe diminuant de ce fait la cohésion du dépôt obtenu.

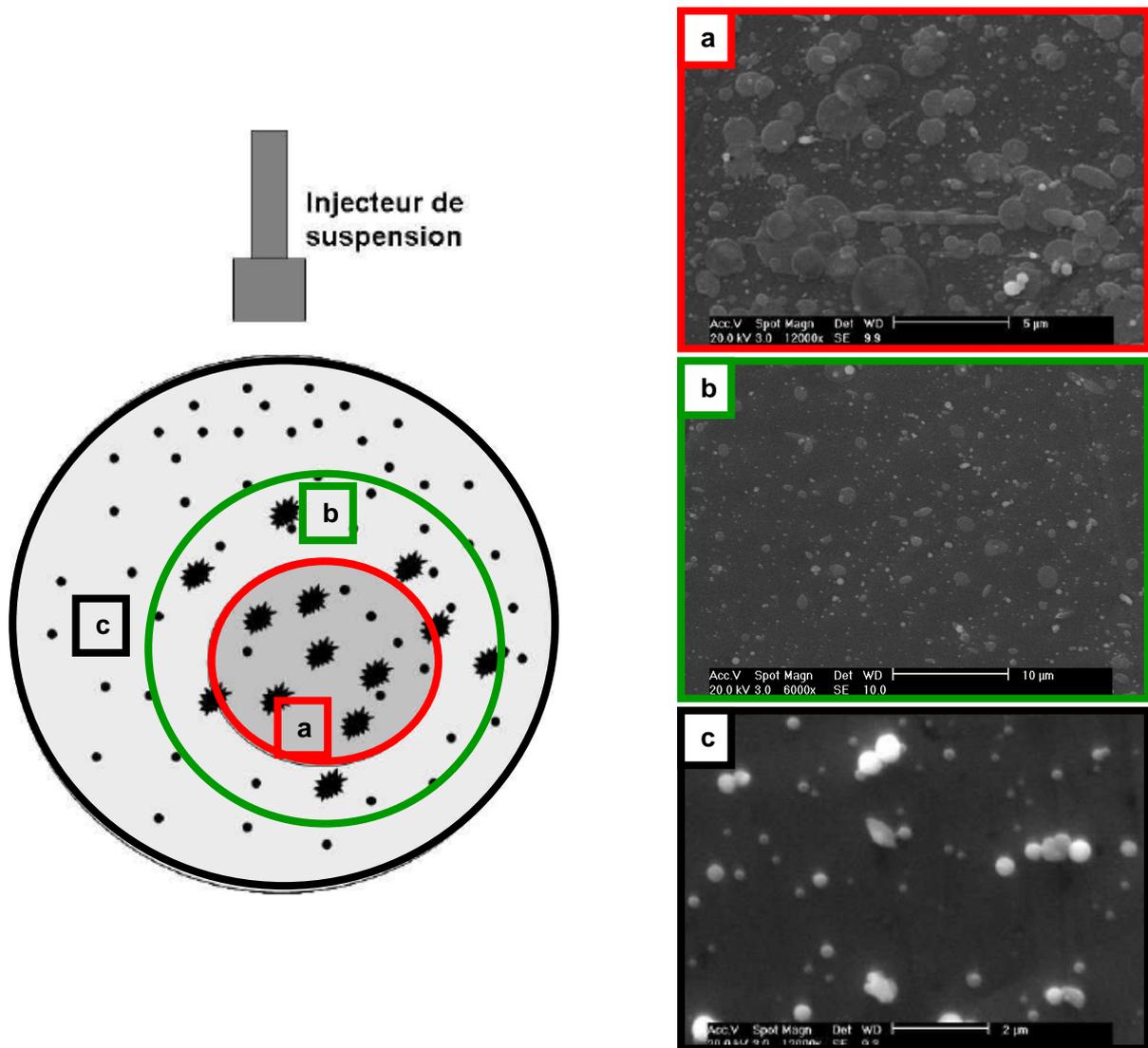


Fig. I-19 : Collecte de particules selon leur parcours au sein du plasma a) zone de bon traitement des particules composé majoritairement de splats, b) combinaison de particules bien et mal traitées, c) zone de mauvais traitement des particules (billes et grains anguleux) Ar-H₂ plasma 45 / 15 NL.min⁻¹, I = 500 A, Ø = 6 mm [91].

Ceci montre bien qu'en SPS tout comme en SPPS, l'injection et le parcours des gouttes liquides au sein du plasma est un point critique influençant le traitement ultérieur des particules et au final les propriétés de la couche ainsi réalisée. De plus, ces observations laissent penser qu'un autre paramètre à un rôle décisif sur la reproductibilité et les propriétés finales du dépôt, à savoir, la cinématique employée pour sa réalisation. Cependant, très peu de recherches ont été menées sur ce sujet ; une en SPPS par Jordan et al. [73] et, dans l'état de l'art, aucune en SPS.

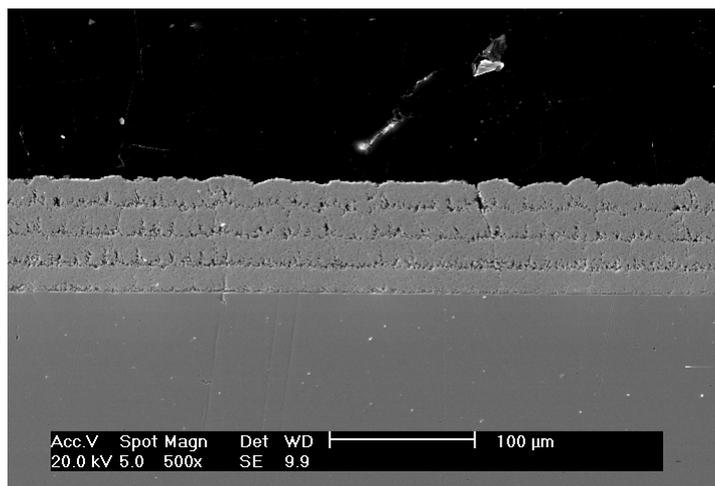


Fig. I-20 : Structure d'un dépôt de zircone réalisé par SPS avec un mélange Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 700 A, Ø = 6 mm, avec cinématique de déplacement par translation en X – Y [91].

I. 4. 3. Tour d'horizon de la communauté SPS : recherches actuelles et applications potentielles des dépôts réalisés par voie de suspension

Depuis quelques années, la projection par voie liquide et en particulier, la projection de suspension connaît un fort engouement de la part de la communauté scientifique. En effet, la possibilité de réaliser des dépôts finement structurés, pouvant présenter à la fois des épaisseurs relativement faibles (jusqu'à quelques micromètres seulement) et une microstructure évolutive allant du dense au très poreux, ouvre des perspectives nouvelles pour bon nombre d'applications. Nous allons voir ici les récentes recherches menées, de par le monde (sans prétendre donner une liste exhaustive) sur ce procédé et ses applications potentielles.

I. 4. 3. 1. Canada

De nombreux centres de recherches travaillent sur le sujet [105 - 116]. Nous pouvons citer notamment : le groupe Northwest Mettech Corp., l'université de Concordia (Montréal), de Toronto, de Sherbrooke, ou encore au NRC / IMI.

- Industrial Materials Institute, NRC, Boucheville, Québec, Canada

Oberste Berghaus et al. étudient principalement l'état des particules en vol : la température, à l'aide d'un pyromètre deux couleurs, et la vitesse grâce au temps de vol, en

utilisant l'Accuraspray. Ils déterminent ainsi, l'évolution de ces caractéristiques, en fonction des paramètres opératoires et, leur impact sur les propriétés finales du dépôt. Ils ont alors montré que le choix de la torche de projection et du mélange de gaz plasmagène ainsi que de leur débit étaient critique pour la vitesse atteinte des particules. Par contre, d'après leurs travaux, la température est principalement fonction de la taille des grains, du taux de charge et du débit massique de la suspension. Aujourd'hui ils se tournent sur la réalisation de dépôts multicouches par deux techniques : la projection plasma de suspension et la projection par HVOF (High-Velocity Oxy-Fuel) de suspension [107, 108]. Cette dernière permet en effet de limiter les contraintes thermiques appliquées aux couches métalliques et confère aux particules une très grande vitesse ($> 800 \text{ m.s}^{-1}$ à 100 mm de la sortie de tuyère). Il est à noter que, dans ce cas, l'injection de suspension se fait axialement, grâce à l'utilisation d'une torche Mettech Axial III [105, 106, 108], afin d'augmenter le transfert de chaleur et de quantité de mouvement. Ils ont ainsi réalisé des couches présentant différentes architectures et compositions pour des applications diverses : TBCs, SOFCs (voir figure I-21), barrières environnementales...

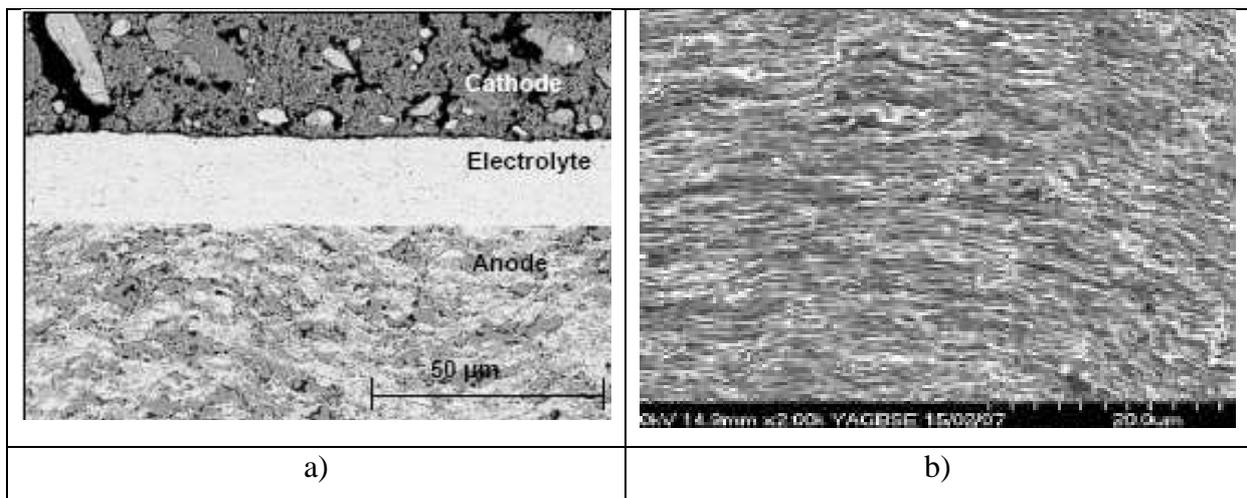


Fig. I-21 : a) Multicouche pour application SOFC, anode et cathode réalisées par SPS avec injection interne et électrolyte obtenue par projection HVOF de suspension, b) couche composite $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$ par SPS pour application anti usure ou TBC [a) 107, b) 108].

- Université de Sherbrooke (CREPE)

Gitzhofer et al se sont équipés récemment d'une chambre de synthèse combinatoire par projection thermique appelé modestement : « la porte des étoiles » [116]. Celle-ci leur a permis d'une part de synthétiser des nanopoudres comme de l'oxyde de cérium avec une taille moyenne de grain de l'ordre de 4 nm par ISTPS (Inductively Coupled Thermal Plasma

Synthesis) [114], et d'autre part de réaliser des dépôts aux propriétés multiples. L'un de leur principal objectif est d'élaborer une pile à combustible complète et fonctionnelle et, ils ont déjà fabriqué un électrolyte en GDC (oxyde de gadolinium et de cérium) dense ($\sim 0\%$ de perméabilité face au gaz !), fin ($< 5 \mu\text{m}$) et présentant une bonne adhésion sur couche de Ni poreux [110, 115].

I. 4. 3. 2. Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany

Tout d'abord, de nombreuses recherches ont été menées sur l'injection et les propriétés de la suspension injectée [117]. Il s'est avéré que la vitesse d'injection, de par une pénétration plus ou moins efficace au sein du jet plasma, est un facteur critique influençant la densité finale du dépôt. Dernièrement, l'équipe de Vaßen et al, a réalisé des dépôts doubles ou triples couches APS / SPS à base de zircone dans le but d'améliorer les performances optiques et thermiques (voir figure I-22 a)) [118]. Les résultats ont montré, entre autres, une bonne adhésion entre couches APS et SPS, et une diminution notable de la conductivité thermique ($< 0,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ alors qu'elle est d'environ $0,9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ en APS pur) ainsi qu'une amélioration des propriétés optiques de réflectivité et de transmittance, ajustable de par le taux de porosité de la couche SPS qui peut atteindre des valeurs supérieures à 40%.

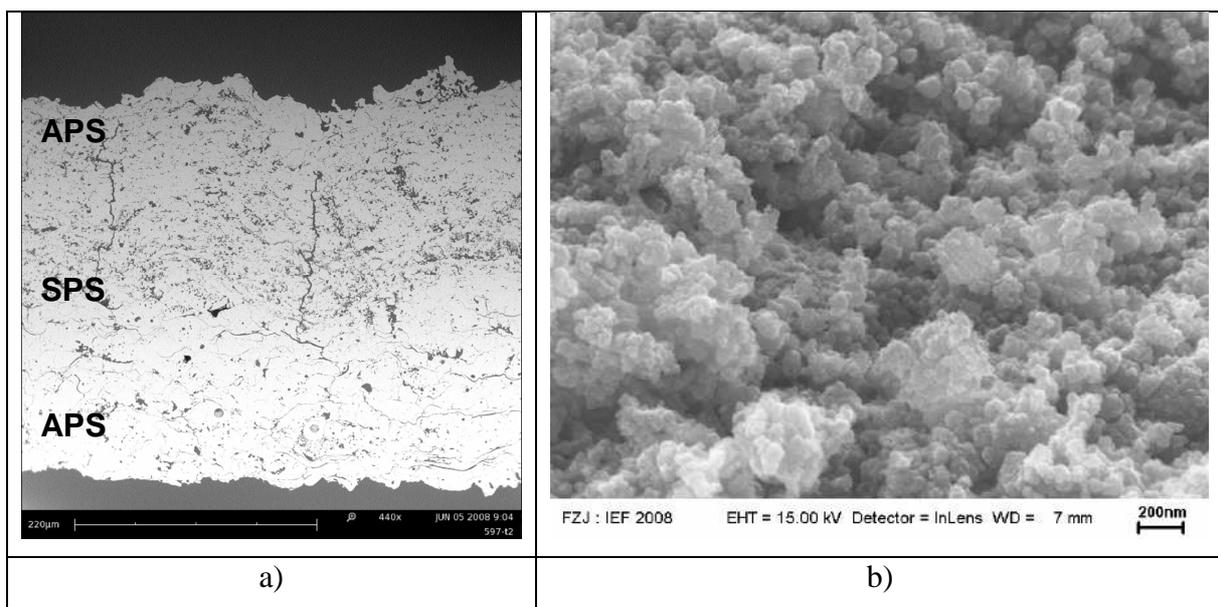


Fig. I-22 : a) Dépôt multicouche de zircone APS / SPS [118], b) Fracture d'une couche de TiO_2 obtenue par SPS présentant des grains inférieurs à 100 nm [119]

En parallèle, ils ont comparé la faisabilité de barrières environnementale à base de TiO_2 par SPPS et SPS [119]. Il s'avère que ce dernier procédé semble plus approprié réalisant des dépôts constitués de grains inférieurs à 100 nm et composé à 90% d'anatase (phase recherchée pour une bonne activité photocatalytique), voir figure I-22 b.

I. 4. 3. 3. France

- LERMPS-UTBM, Site de Sévenans, Belfort, France

Bertrand et al. ont étudié l'effet de nombreux paramètres d'injection (buse, débit de gaz atomiseur, viscosité et tension de surface du liquide, etc.) sur l'atomisation de la suspension et la microstructure du dépôt final ainsi réalisé, en particulier pour des couches de zirconium [76, 77]. Le but était d'obtenir des dépôts relativement dense pour servir d'électrolyte au sein d'une pile à combustible. Récemment, ils ont réalisé un dépôt à gradient de composition zirconium nickel [120], pour application potentielle d'anode, en optimisant tout d'abord les caractéristiques de la suspension (% de dispersant, choix du solvant, etc.), puis en étudiant l'influence de différents paramètres de projection (distance, vitesse linéaire, composition des gaz plasmagènes, etc.) sur la microstructure du dépôt obtenu. Le résultat de la cellule complète est présenté figure I-23.

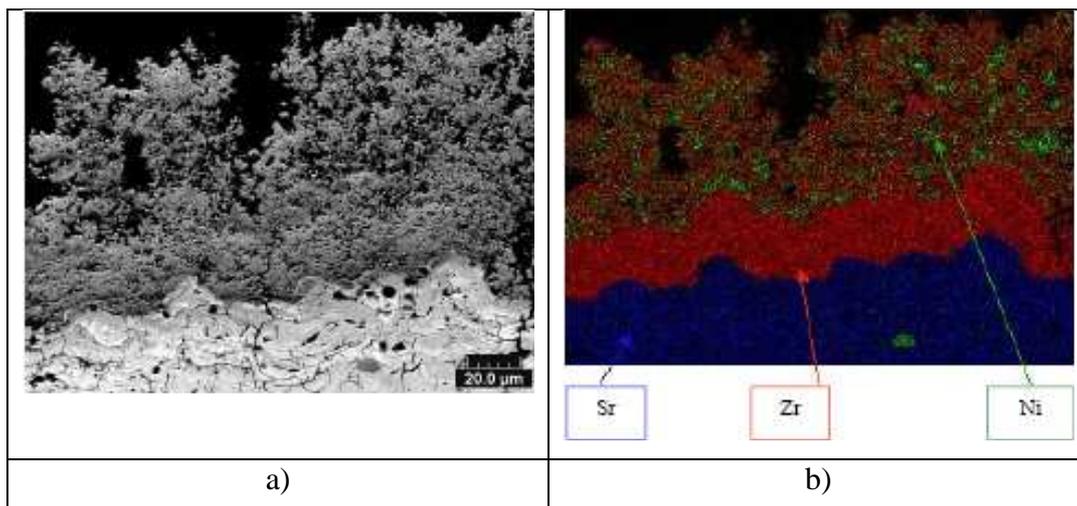


Fig. I-23 : Micrographie a), et analyse EDS b), d'un dépôt multicouche réalisé par SPS pour application SOFC [120].

En parallèle, ils ont mis au point un nouveau système de diagnostic des vitesses de particules en vol : le PIV (Particle Image Velocimetry) [121], où les différentes valeurs sont obtenues par comparaison sur micrographie de la position des particules entre deux instants très proches (5 μ s).

- Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL)

Pawlowski et al. ont travaillé sur la réalisation de dépôt d'hydroxyapatite (HA) [122], biomatériau pour application médicale (il permet d'accélérer l'ostéointégration des prothèses) et, TiO₂ afin d'élaborer des barrières environnementales [123]. Dans le premier cas une poudre de HA pure a été réalisée après optimisation des paramètres (en particulier la concentration de calcium et le volume d'hydrate d'ammonium) présentant un diamètre moyen compris entre 1 et 4 μ m. Cependant les phases obtenues après projection thermique ne sont pas compatibles avec l'application visée. Dans le deuxième cas, ils ont étudié l'influence de paramètres opératoires sur la microstructure du dépôt et la quantité d'anatase au sein de celui-ci. Ils ont trouvé d'une part, que la distance de tir était un paramètre critique, déterminant en grande partie le taux d'anatase, à priori de par une augmentation de la resolidification des particules en vol avant impact et d'autre part que la puissance électrique appliquée à la torche influençait probablement l'épaisseur du dépôt réalisé.

- Commissariat de l'Energie Atomique (CEA) le Ripault

Wittmann et al. ont récemment mis au point un procédé de projection plasma d'un sol : procédé PROSOL [124]. Les premiers essais sont prometteurs car ils montrent la possibilité de réaliser des dépôts finement structurés présentant différentes architectures et surtout, la conservation de la taille initiale des grains ainsi que de la phase après projection. C'est comme si, je cite, « les grains n'avaient pas étaient fondus ».

Beaucoup d'autres groupes de recherches comme en Italie à l'université de Rome [125], en Australie à l'université de Melbourne [126], ou encore, en Chine au GRIPM Advanced Materials et d'ailleurs se tournent désormais vers le procédé de réalisation de dépôts par projection thermique de suspension. Cependant, cette technologie est très récente et nécessite encore beaucoup d'améliorations afin d'élever son degré de maîtrise pour assurer la construction reproductible de dépôts aux propriétés définies.

I. 5. Conclusion

Cette étude bibliographique a permis de montrer que la projection plasma par voie liquide et, en particulier, de suspension est un procédé prometteur pour de nombreuses applications (TBCs, SOFCS, barrières environnementales, etc.), permettant d'élaborer des couches minces, finement structurées et d'architectures variées. Cependant, la complexité du procédé, du fait de l'interdépendance des paramètres et de leurs couplages, ne permet pas, à l'heure actuelle, de réaliser des dépôts aux propriétés définies, de manière reproductible. Beaucoup de recherches restent donc à mener dans le domaine afin d'élaborer des couches fonctionnelles, comme l'a souligné G. Bertrand dans l'article : "How long is the way to manufacture solid oxide fuel cells with suspension plasma spraying?" [127]. Ainsi, il faut essayer de comprendre pourquoi les couches obtenues par SPS présentent telle ou telle microstructure et, quels sont les paramètres et les mesures associées qui permettent de « prévoir » la qualité des dépôts. Il nous est donc paru nécessaire d'entreprendre une démarche type procédé pour l'ensemble, tout en gardant à l'esprit que les moyens d'agir sur le procédé, même s'ils sont nombreux, restent limités. Nous relevons par exemple : l'intensité du courant d'arc, la nature et le débit des gaz plasmagènes, la géométrie et la configuration de la torche (et de l'injecteur), la nature des poudres et la mise en suspension, la nature et l'état de surface du substrat et enfin, la cinématique employée.

Dans ce qui suit, nous allons ainsi proposer un modèle analytique simple développé par J. F. Coudert et V. Rat, afin de caractériser l'écoulement plasma en sortie de tuyère. Puis, nous associerons à celui-ci des moyens de contrôle nous permettant de définir en ligne l'état de fonctionnement du système de projection de suspension, de travailler dans les mêmes conditions d'une expériences à l'autre et de comprendre plus aisément l'influence des paramètres de projection sur la qualité finale du dépôt.

II Dispositif expérimental

Le but de ce travail est donc de réaliser des dépôts finement structurés à gradient de propriétés par projection plasma de suspension. Pour cela, il nous faut, tout d'abord, nous prévaloir d'une bonne connaissance des différents paramètres influençant la qualité et les propriétés finales du dépôt. Nous avons vu, dans le chapitre bibliographique, que certains facteurs comme l'état de surface du substrat, le fonctionnement de la torche à plasma ou le mode et la configuration d'injection de la suspension avaient un effet critique sur les caractéristiques du revêtement ainsi réalisé. Dans cette étude, nous avons voulu dans un premier temps, approfondir notre maîtrise de ces différents points clefs, en mettant tout particulièrement le doigt sur l'effet des paramètres cinématiques. En effet, à l'heure actuelle, peu de recherches ont été menées sur ce point dans le cadre de la projection de suspension. Puis, forts de ces acquis, nous discuterons de la possibilité d'édifier des couches à gradient de composition ou de microstructure. Pour ce faire, un nouveau dispositif de projection de suspension par plasma d'arc a été mis en place. Il était nécessaire que cette installation soit à la fois souple et robuste ; souple afin de pouvoir modifier aisément les différents paramètres de tir, comme la distance et la vitesse de projection, ou encore la configuration d'injection et, robuste pour, une fois tous les paramétrages effectués, assurer une reproductibilité des conditions de projection, facilitant ainsi la compréhension des phénomènes impliqués lors de la construction du dépôt.

Nous allons décrire dans ce chapitre, les différentes parties constituant le dispositif expérimental, issues d'un long travail de mise au point et de modifications et, les moyens de caractérisation effectifs et potentiels du procédé. De plus, nous présenterons un modèle analytique simplifié nous permettant de caractériser le fonctionnement de la torche plasma. Puis, nous présenteront la méthode utilisée afin d'élaborer les suspensions et leurs principales propriétés, ainsi que la configuration et les caractéristiques de l'injecteur. Ensuite, nous exposerons le protocole expérimental d'étude des paramètres opératoires, et en particulier, des paramètres cinématiques, à savoir, la réalisation de cordons. Enfin, nous décrirons succinctement les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des dépôts.

II. 1. Description du montage de production de dépôts

Le nouveau dispositif de projection de suspension dans un jet plasma (D.C) à la pression atmosphérique (voir figure II-1), qui reprend le principe de montages antérieurs, peut être décrit par les éléments suivants :

- un système de projection plasma sous pression atmosphérique
- un dispositif d'injection mécanique des suspensions
- 4 réservoirs indépendants sous pression contenant les suspensions et le solvant de rinçage
- un porte substrat en rotation / translation

II. 1. 1. Torche à plasma et alimentation

La torche utilisée est une torche conçue et réalisée au laboratoire. Elle a été préférée à des torches industrielles, comme la F4 de Sulzer Metco, car d'une part, dans les mêmes conditions de fonctionnement elle produit un plasma plus stable [91] et, d'autre part, elle se prête plus aisément à des modifications de conception (diamètre de tuyère, longueur de canal, etc.). La torche ainsi retenue est constituée d'une cathode en laiton présentant une pointe en tungstène thorié (2% de thorie en masse) et d'une anode en cuivre. Cette dernière est conique et présente à sa base une marche de 5 mm et une longueur de canal de 27 mm (voir figure II-2). La tuyère de la torche présente un diamètre (d) de 6 ou de 5 mm, afin d'obtenir des vitesses de jet plasma (V) relativement élevées ($V \approx 1 / d^2$). Par exemple, pour un plasma Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, nous obtenons une vitesse moyenne en sortie de tuyère d'environ 1000 m.s⁻¹ pour un diamètre de canal de tuyère de 6 mm, et cette valeur monte aux alentours de 1300 m.s⁻¹ pour $d = 5$ mm [93]. L'augmentation de ces vitesses permet, en effet, de favoriser, d'une part, le cisaillement du jet de suspension en fines gouttelettes et, d'autre part, d'accroître la vitesse des particules fondues permettant ainsi un meilleur étalement au niveau du substrat et limitant la resolidification des plus petites particules en vol. L'injection des gaz plasmagènes est axiale et, se fait à travers une bague percée de 18 trous. Le refroidissement des électrodes est, quant à lui, assuré par une circulation d'eau sous pression, compris entre 2 et 2,5 MPa et, présente un débit supérieur à 17 L.min⁻¹.

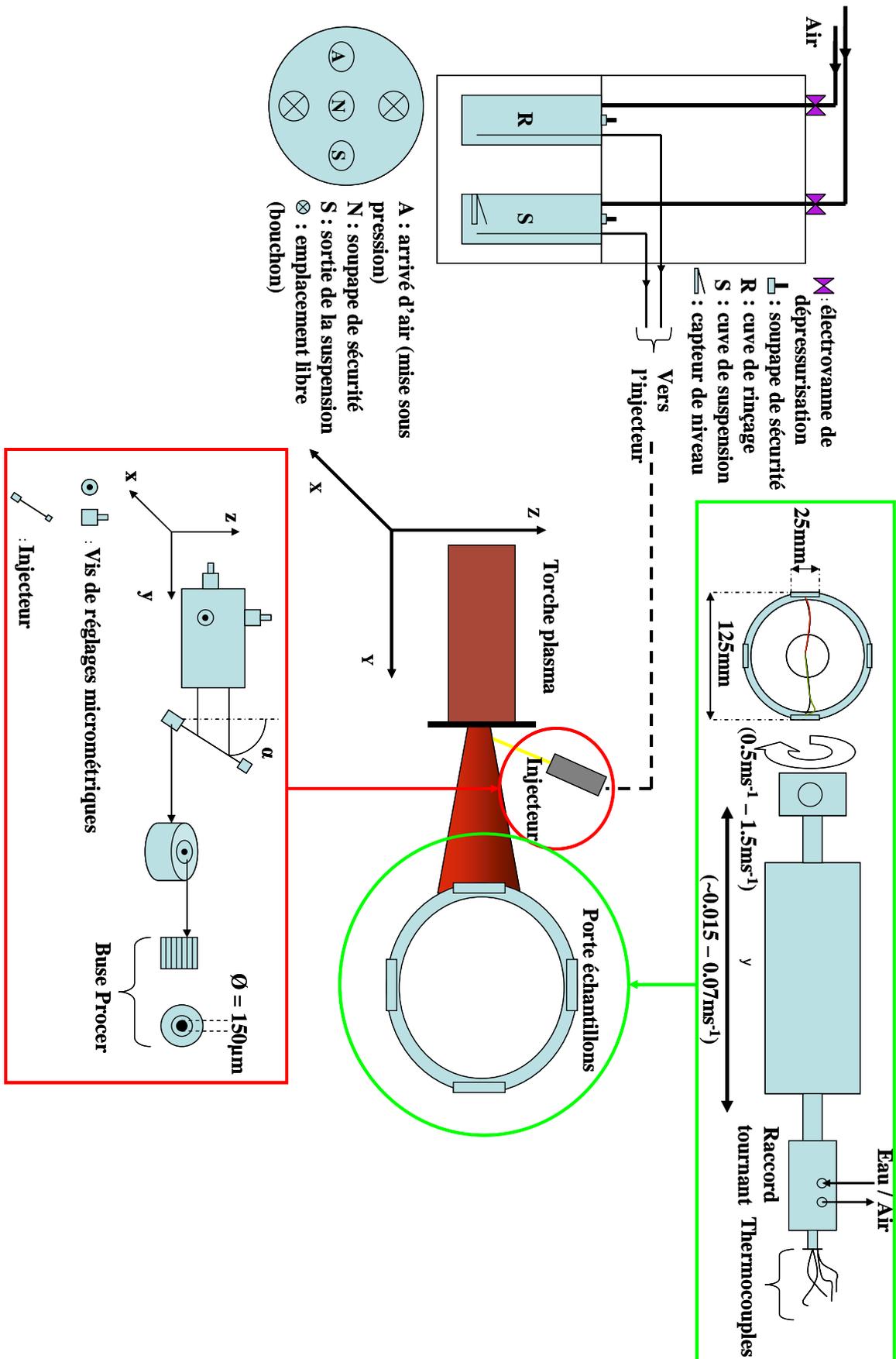


Fig. II-1 : Schéma du dispositif expérimental de réalisation de dépôt par SPS.

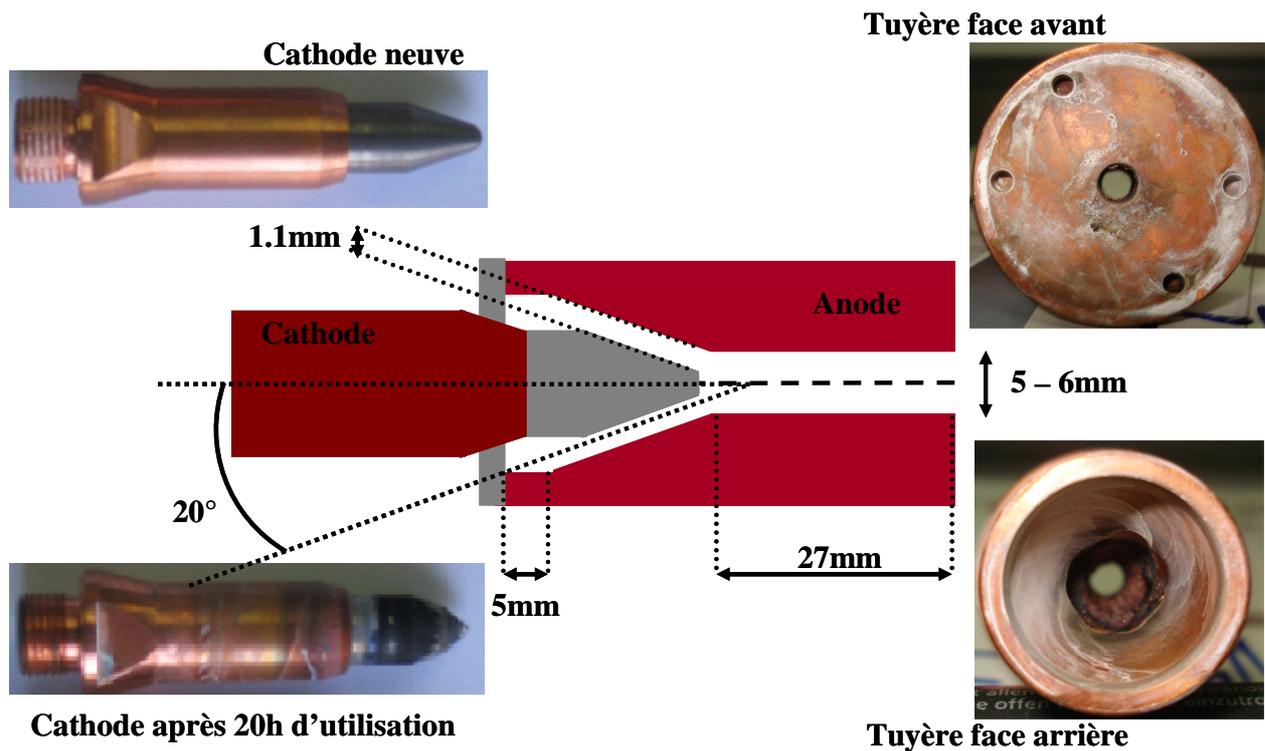


Fig. II-2 : Représentation schématique et photographies des électrodes constituant la torche plasma.

Le support de torche permet à celle-ci de se déplacer verticalement et horizontalement permettant ainsi de se rapprocher ou au contraire de s'éloigner du substrat.

Enfin, L'alimentation électrique de puissance est une source SNMI dont la tension à vide est d'environ 170 V. Elle peut délivrer un courant pouvant atteindre 900 A sous une tension en charge maximale de 100 V. Les débits des gaz plasmagènes sont, quant à eux, mesurés et régulés à l'aide de débitmètres massiques El Flow de Bronkhorst Hi Tec reliés à un régulateur de débit massique Alphagaz CRDM 280/2216. Des filtres sont placés en aval des débitmètres afin d'éviter de contaminer les gaz par diverses impuretés.

II. 1. 2. Quelques remarques sur le fonctionnement de la torche

Les photographies de la figure II-2, montrent l'usure subie par les électrodes après quelques heures de projection et des démarrages fréquents : érosion de la pointe de la cathode, sillons et cavités creusés au sein du canal de la tuyère - anode. L'érosion de la cathode augmente principalement à cause de la diffusion de la thorine vers la pointe de la cathode,

suivie de sa réduction par le tungstène puis, de l'évaporation du thorium. L'usure de l'anode est fortement liée au temps de stagnation du pied d'arc en un point ($\approx 100 \mu\text{s}$) qui augmente au fur et à mesure que l'anode se creuse, i.e., avec le temps de fonctionnement. En effet, lors de sa première mise en service, les parois internes du canal de la tuyère sont « parfaitement » lisses. Puis, tout au long du fonctionnement de la torche plasma, des aspérités apparaissent au niveau des différents points d'accrochage du pied d'arc. Ceci entraîne une augmentation de la durée de vie du pied d'arc au niveau de ces irrégularités de surface, qui deviennent des sites préférentiels d'accrochage [128]. L'usure du canal de la tuyère devient alors de plus en plus importante et s'accompagne, d'une part, par la diminution de la tension d'arc et, d'autre part, par la fusion plus importante et très localisée de l'anode. Des gouttes de cuivre liquide peuvent alors être projetées et venir polluer le dépôt en formation. L'érosion se poursuit jusqu'à ce que nous observions une chute brutale de la tension d'arc. Nous arrivons alors dans le mode, dit catastrophique, et il faut remplacer l'anode du système afin d'assurer la continuité des propriétés du jet plasma.

Enfin, après la mise en route du système de projection plasma de suspension, un autre phénomène particulier prend place au sein de la tuyère - anode. En effet, la photographie arrière de l'anode présente une hélice de couleur blanche, développée jusqu'au niveau de la marche de 5 mm, en amont de la tuyère. Cette spirale est, en fait, constituée de particules d'alumine provenant du jet de suspension. De prime abord, cela pourrait paraître étrange, au regard des conditions de projection, que de la suspension arrive à ce niveau du système. Cependant, si nous nous penchons sur la physique de l'écoulement, et en particulier, à celui d'un fluide en sortie de tuyère, à très grande vitesse, nous pouvons trouver une explication à cette présence peu désirée. En effet, l'écoulement plasma en sortie de tuyère peut se schématiser comme sur la figure II-3 A. Sur celle-ci, le profil radial de vitesse en sortie de tuyère, $V(r)$, est représenté. La vitesse est ainsi maximum au niveau de l'axe central du canal de la tuyère et, devient de plus en plus faible au fur et à mesure que l'on se rapproche de la paroi. A cela, il faut ajouter, que pour un fluide s'écoulant à très grande vitesse, il peut apparaître des recirculations en périphérie du jet. Ce mécanisme peut alors provoquer l'inversion de la vitesse en périphérie (V_i), comme le montre le schéma de la figure II-3 B. Un phénomène d'aspiration s'amorce alors sur les bords de l'écoulement et, une fine partie de la suspension, lors de son injection, peut être entraînée à l'intérieur de la tuyère, remontant ainsi le long du canal (voir figure II-3 C).

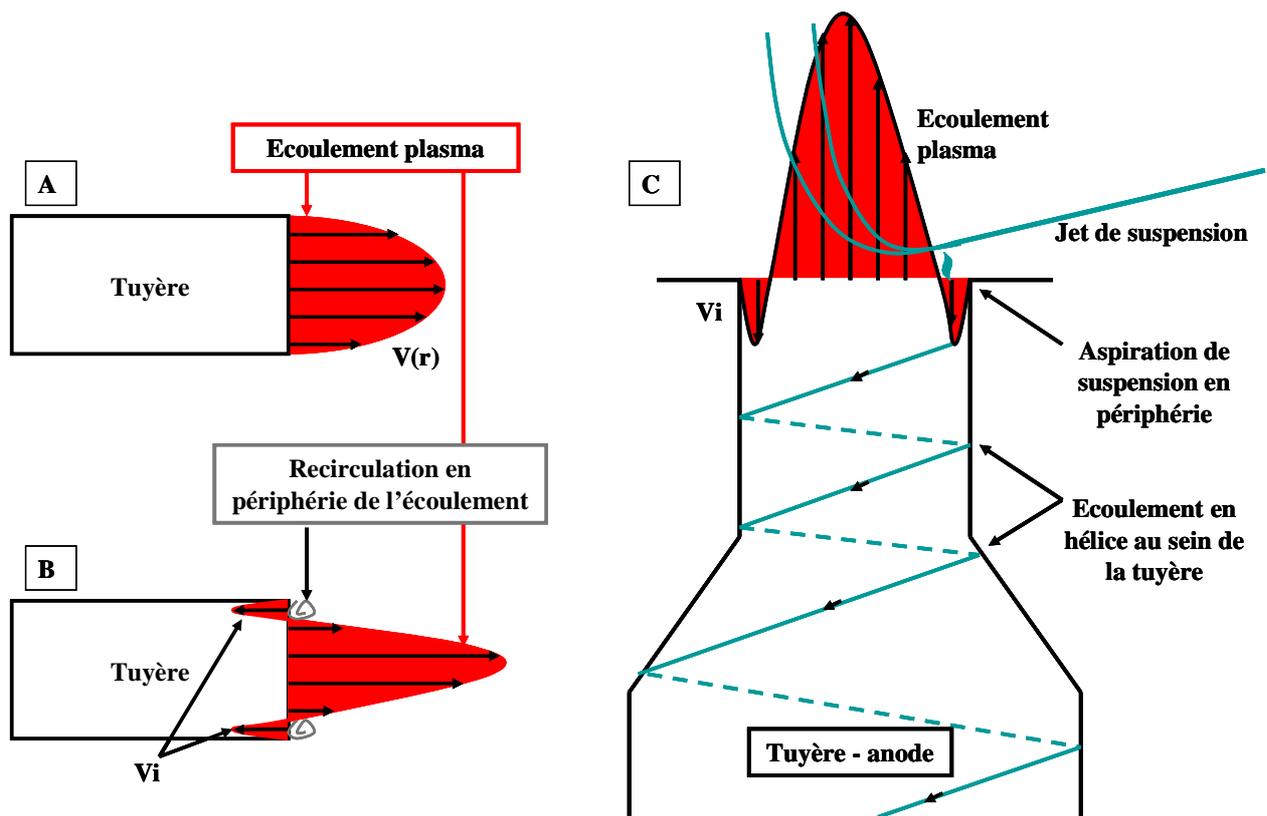


Fig. II-3 : Schéma de principe de l'aspiration de suspension en périphérie de l'écoulement plasma, A. profil radial de vitesse en sortie de tuyère, B. écoulement très rapide, avec apparition de recirculations en périphérie du jet entraînant des inversions de vitesses proche de la paroi de la tuyère, C. Aspiration de la suspension et déplacement en hélice au sein de la tuyère.

Le mouvement en hélice est supposé provenir de l'écoulement du jet plasma, lui-même fonction de l'injection des gaz plasmagènes et du déplacement incessant de la colonne d'arc au sein de la tuyère - anode, entraînant, naturellement, un écoulement de type vortex.

Une autre explication peut être avancée afin d'expliquer ce phénomène. Elle se base sur la variation de pression de la torche plasma en fonctionnement, suivant un modèle d'oscillation de type Helmholtz. Nous reviendrons sur cette hypothèse dans le paragraphe II. 2. 2. , consacré à la description du mode de fluctuation de l'arc engendrée par les oscillations de pression.

II. 1. 3. Système d'injection

Le système d'injection est constitué de 4 réservoirs pressurisés par air comprimé, 3 pouvant contenir des suspensions de charge massique ou de composition différentes, et le dernier contenant le solvant de rinçage, à savoir de l'éthanol. La pression de chaque cuve est ajustable indépendamment des autres (de 0,1 MPa à 0,7 MPa) à l'aide d'un régulateur de pression, modèle Brooks 8601, distribué par Rosemount. Chaque réservoir est équipé d'un système de dépressurisation contrôlé par électrovanne à commande directe, modèle G356, distribuée par ASCO Joucomatic, d'une soupape de sécurité série 1002 de Norgren Herion et d'un capteur de niveau en polypropylène de Crydom. Les quatre cuves sont toutes reliées à l'injecteur, et les différents liquides sont envoyés individuellement grâce, là aussi, à un système d'électrovannes. Des clapets anti retour (AK H06A, SMC corp., Tokyo, Japon) sont montés en amont de chaque circuit afin de sécuriser le système et d'éviter la contamination des différents contenus par les suspensions voisines. Enfin, l'injecteur est constitué d'une buse à jet rond, type 040, distribué par Procer. L'insert est en acier inoxydable et contient une pastille en saphir percée d'un trou de 150 μm . Il est fixé sur un tube également en acier inoxydable, lui-même placé sur un porte injecteur possédant plusieurs vis de réglage micrométriques, permettant des déplacements selon trois axes de translation et un axe de rotation (voir figure II-1 et II-4). L'ensemble de ce système permet de réaliser différentes configurations d'injection (distances et angle par rapport à la sortie de tuyère) et d'optimiser les réglages, notamment la vitesse d'injection, afin d'obtenir une bonne pénétration du jet de suspension au cœur du plasma. A cet effet, un système de surveillance par caméra, de l'interaction entre ces deux fluides, a été mis en place (voir le chapitre II. 3. 2. consacré à la caractérisation du système d'injection).

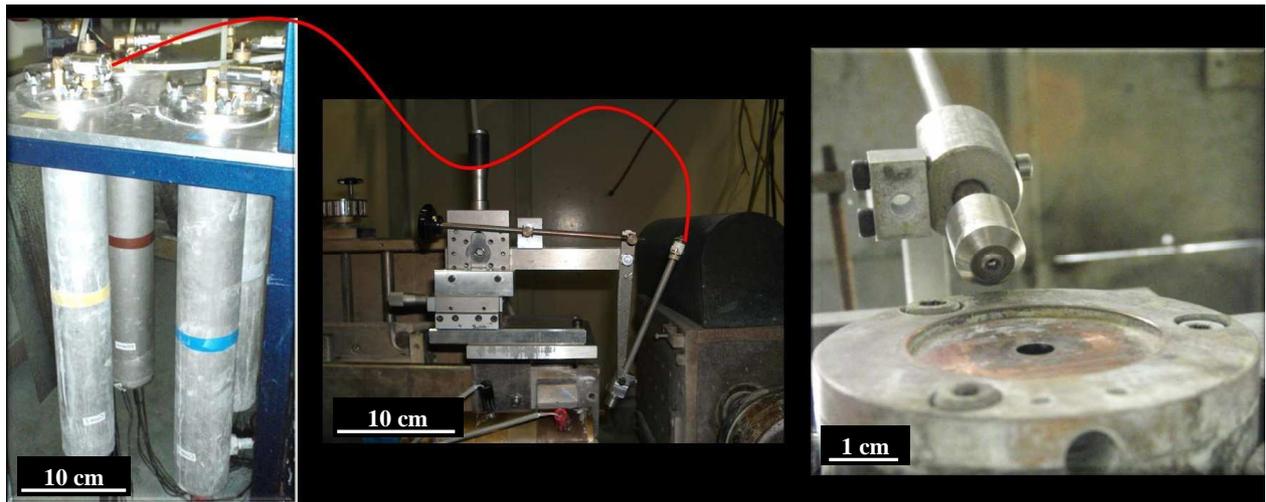


Fig. II-4 : Photographies du système d'injection comprenant respectivement les cuves contenant les suspensions ainsi que la solution de rinçage, caractérisées par des pressions variables et ajustables indépendamment, l'ensemble porte injecteur / injecteur, permettant à ce dernier des déplacements suivant trois axes de translation et un axe de rotation afin d'obtenir la configuration d'injection désirée par rapport à la torche plasma et enfin, observation de l'injecteur et de la sortie de tuyère de la torche.

II. 1. 4. Porte substrats

Les différents substrats, que ce soit pour l'élaboration de dépôts ou pour la réalisation de cordons, sont montés sur un cylindre en acier inoxydable de 125 mm de diamètre. Celui-ci est placé de telle sorte que son axe soit aligné avec celui de la torche et la distance séparant la sortie de tuyère avec la surface du substrat est variable (typiquement, dans notre cas, de 30 à 50 mm). La cinématique du porte échantillons combine un mouvement de rotation, qui permet d'obtenir une vitesse linéaire de défilement (V_{lp}) comprise entre 0,5 et 1,5 $m.s^{-1}$, avec une vitesse de déplacement latéral (V_{dl}), ajustable de 0,015 à 0,07 $m.s^{-1}$, permettant d'obtenir différents pas de recouvrement évoluant de 5 à 50 mm. Le déplacement en translation est de 70 mm et le temps de pause à chaque butée est de ~ 1 s. L'ensemble rotation / translation du système conduit à un recouvrement total des échantillons (voir figure II-1 et II-5).

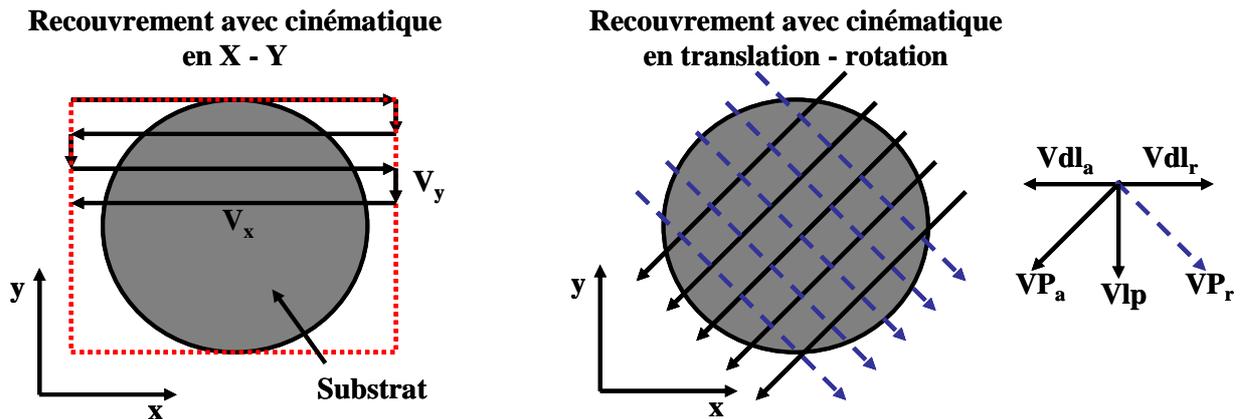


Fig. II-5 : Comparaison du mode de recouvrement du substrat en fonction de la cinématique utilisée ; déplacement en X – Y et déplacement par translation rotation.

Remarque : Il est à noter, en comparaison avec les travaux antérieurs réalisés au sein du laboratoire [86 - 88, 91, 98, 99], sur la projection plasma de suspension, que la cinématique utilisée ici est différente. En effet, jusqu'à présent, le déplacement du substrat se faisait par translation selon deux axes perpendiculaires (déplacement en X - Y), correspondant aux vitesses de déplacement V_x et V_y , comme schématisé sur la figure II-5. Nous verrons par la suite que la cinématique, ainsi retenue pour l'élaboration des couches, influence la microstructure et les propriétés finales du dépôt.

Enfin, un raccord tournant, monté sur l'axe central du porte échantillons, permet l'arrivée d'air ou, de différents liquides afin de refroidir l'échantillon et, permet aussi d'amener des thermocouples jusqu'au substrat (voir figure II-1). Ce dernier appareillage a été mis en place mais n'a vraiment été utilisé que très récemment et nécessite une mise au point.

Dans le cadre de cette étude, aucun système de refroidissement n'a été utilisé et, les mesures de température ont principalement été réalisées par pyrométrie infra rouge (voir paragraphe II. 4. 2.) afin de comparer, d'une expérience à l'autre, les températures de préchauffage et, celles atteintes durant la construction des dépôts.

L'ensemble de ces différents éléments constitue ainsi, le banc de projection plasma de suspension à la pression atmosphérique, dont la finalité est la réalisation, de manière reproductible, de dépôts finement structurés, présentant des architectures complexes.

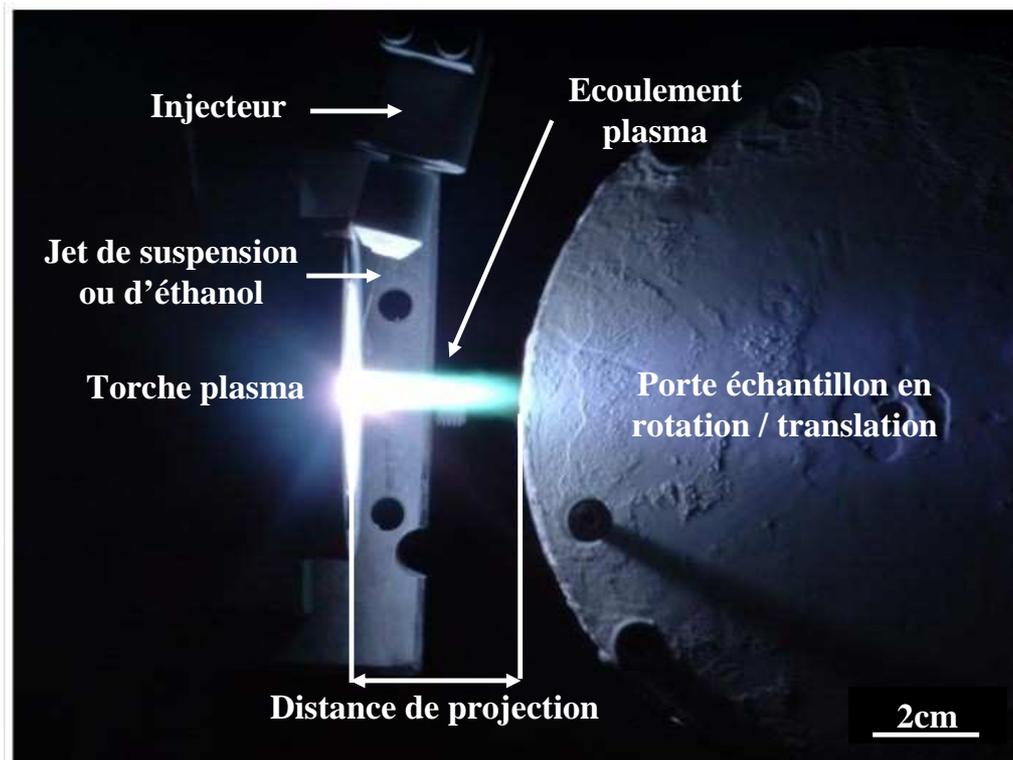


Fig. II-6 : Photographie de l'écoulement plasma pour un mélange Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹ obtenue à l'aide d'une caméra CDD (obturateur = 250 μ s + filtre UV / IR) et du programme Fire I.

La photographie de la figure II-6, capturée à l'aide d'une caméra CDD (Sony XCD-X710CR) équipée d'un filtre UV / IR (Scheider Krenznach), montre une vue prise lors de l'élaboration d'un dépôt, sur laquelle nous pouvons observer l'injecteur, le jet de suspension, l'écoulement plasma et le porte substrats. Elle a été extraite à l'aide du programme Fire I et, le réglage de l'obturateur de la caméra est de 250 μ s.

Voici donc les principaux composants du banc de projection par plasma d'arc de suspension employé dans cette étude. Pour que ce banc devienne opérationnel et que des dépôts soient réalisés avec une certaine reproductibilité, il faut, d'une part, caractériser le système de projection pour comprendre comment celui-ci opère et l'interaction qui existe entre ses différents constituants et, d'autre part, déterminer les moyens de contrôles, en lignes, afin de s'assurer de l'absence de dérives (par exemple, la décroissance catastrophique de la tension) lors de l'édification de dépôts et entre plusieurs projections successives, ou séparées par un grand interval de temps. Mais, avant de développer un diagnostic en ligne, il est

important de bien appréhender les différents phénomènes, ou tout du moins les plus importants, prenant place durant l'élaboration de dépôts par SPS.

II. 2. Caractérisation du procédé : la projection plasma, une histoire de transferts

Tout d'abord, il est à noter que le diagnostic in situ du procédé par projection plasma de suspension est très complexe de par les raisons suivantes :

- le rayonnement très intense du jet plasma rendant difficile les observations des phénomènes se déroulant au sein de celui-ci
- la rapidité des différents mécanismes de fragmentation (centième de microsecondes) et de vaporisation (aux alentours de la microseconde) [83]
- la taille réduite des gouttelettes formées et des particules libérées (de quelques centaines micromètres à quelques dizaines de nanomètres)
- le flux de particules présente dans les différentes phases condensées de 10^8 à 10^{10} particules par seconde.
- le grand nombre de paramètres influençant les propriétés de l'écoulement plasma ainsi que de leurs interactions et les instabilités intrinsèques au procédé de projection plasma (recombinaison, turbulence, forts gradients radiaux, fluctuations, etc.) n'ont pas encore permis de modéliser complètement le comportement de celui-ci.

De part la complexité du procédé nous avons voulu, dans cette étude, mettre en place des diagnostics simples et efficaces afin de contrôler l'état du système dans sa globalité et de comprendre les différentes étapes lors des interactions plasma / suspension / substrat. Il nous a semblé que le point clef à décrire en ligne était le fonctionnement de la torche plasma, source d'énergie et conditionnant les différentes étapes jusqu'à la formation finale du dépôt.

En effet, l'ensemble du procédé peut être décrit comme une suite de transferts d'énergie, d'impulsion, d'espèces chimiques..., accompagnés des pertes énergétiques inhérentes à tout système, que l'on peut décomposer en plusieurs étapes comme schématisé sur la figure II-7.

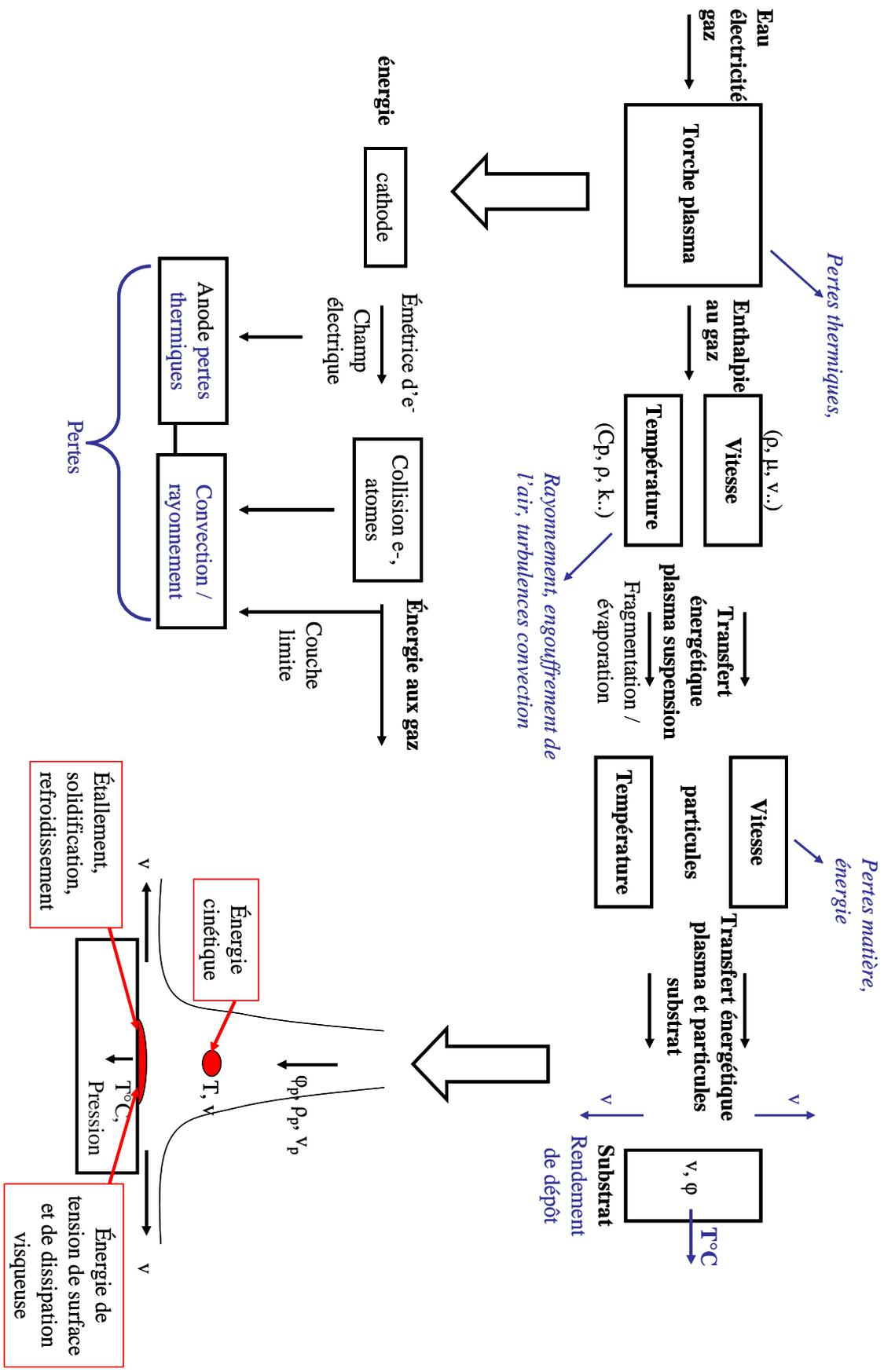


Fig. II-7 : Schéma des différents transferts énergétiques se produisant lors de la réalisation de dépôt par projection plasma de suspension.

Nous avons d'une part, notre « outil », la torche plasma qui, alimentée en eau, électricité et gaz produira un jet de gaz ionisés très énergétique, et d'autre part, le système d'injection sous pression permettant de faire concourir le jet de suspension et le jet de plasma. L'ensemble des mécanismes se déroulant en vol, à savoir, les transferts thermiques et cinétiques plasma / gouttes de suspension, puis plasma / particules, conduiront, au final, à l'élaboration d'un dépôt à la surface d'un substrat où, là encore, nous assisterons à différents échanges de chaleur et conversions d'énergie : flux thermique imposé au substrat, montée en température de l'échantillon, étalement de la particule, transfert de l'énergie cinétique en énergie de dissipation visqueuse, etc.

II. 2. 1. La torche à plasma, outil de conversion énergétique

Dans ce paragraphe, un modèle analytique simplifié est proposé afin déterminer les paramètres stationnaires du jet plasma, en sortie de tuyère, en fonction des paramètres expérimentaux facilement mesurables et des propriétés thermophysiques du plasma.

II. 2. 1. 1. Approche synthétique et simplifiée du fonctionnement de la torche

La torche est l'outil de conversion de l'énergie électrique en énergie thermique et cinétique dont une partie seulement est utilisée par le procédé afin de traiter le jet de suspension. La conversion d'environ une trentaine de kilowatts « électriques » s'effectue dans un volume d'un peu moins de 1 cm^3 et se localise entre la pointe de la cathode et la zone d'accrochage du pied d'arc dans le canal de la tuyère – anode. La cathode fonctionne par émission thermo – électronique et injecte les électrons dans la zone d'arc, où sous l'influence d'un champ électrique de quelques kV.m^{-1} , les électrons sont accélérés et cèdent, par collision, leur énergie aux particules lourdes que sont les atomes et les ions. L'anode, elle, joue le rôle de collecteur d'électrons, mais reste soumise à un important flux d'énergie, transférée par rayonnement et par convection de la zone d'arc vers la paroi et aussi, par la réentrée des électrons dans le métal [129].

Les phénomènes aux électrodes sont très complexes et on fait l'objet de nombreuses recherches par le passé et, plus particulièrement en ce qui concerne la cathode. Un article

récent écrit par Benilov [130], fait l'état des connaissances à l'heure actuelle et, souligne la moindre abondance de travaux concernant les phénomènes liés à l'anode, qui pour nous, sont plus critique.

Dans des conditions de fonctionnement typiques, les pertes évacuées par refroidissement à la cathode sont de l'ordre du kilowatt, alors que celles évacuées à l'anode sont de l'ordre d'une dizaine de kW. Il est à noter que les pertes thermiques au niveau des électrodes représentent 35 à plus de 50% de la puissance totale. L'énergie fournie aux gaz est donc l'énergie électrique réduite des pertes évacuées aux électrodes. On admettra alors, que les processus élémentaires au sein de l'arc instaurent un état d'équilibre que l'on peut décrire en terme de variables thermodynamiques, ce qui reste une approximation, mais qui permet d'interpréter les résultats expérimentaux.

II. 2. 1. 2. Pertes aux électrodes

Les pertes aux électrodes sont mesurées par un bilan calorimétrique de l'eau de refroidissement de la torche. Les torches industrielles, ainsi que celles que nous avons utilisées, présentent un circuit de refroidissement unique, qui ne permet pas de faire un bilan séparé pour l'anode et la cathode. On sait, cependant, que pour un fonctionnement type, les pertes à l'anode sont supérieures d'un ordre de grandeur [131]. Les relevés expérimentaux des pertes globales montrent que, pour une longueur de canal donnée, elles sont proportionnelles à l'intensité du courant d'arc (voir figure II-8), mais restent pratiquement indépendantes du diamètre interne de la tuyère – anode.

La tension thermique équivalente, U_{th} , peut être définie de sorte que :

$$P_{th} = U_{th} \times I \quad [II.1]$$

Cette tension thermique est de l'ordre de 20 à 25 V pour un mélange plasmagène argon – hydrogène et de 10 à 15 V pour l'argon seul (pour une longueur de canal de tuyère de 27 mm).

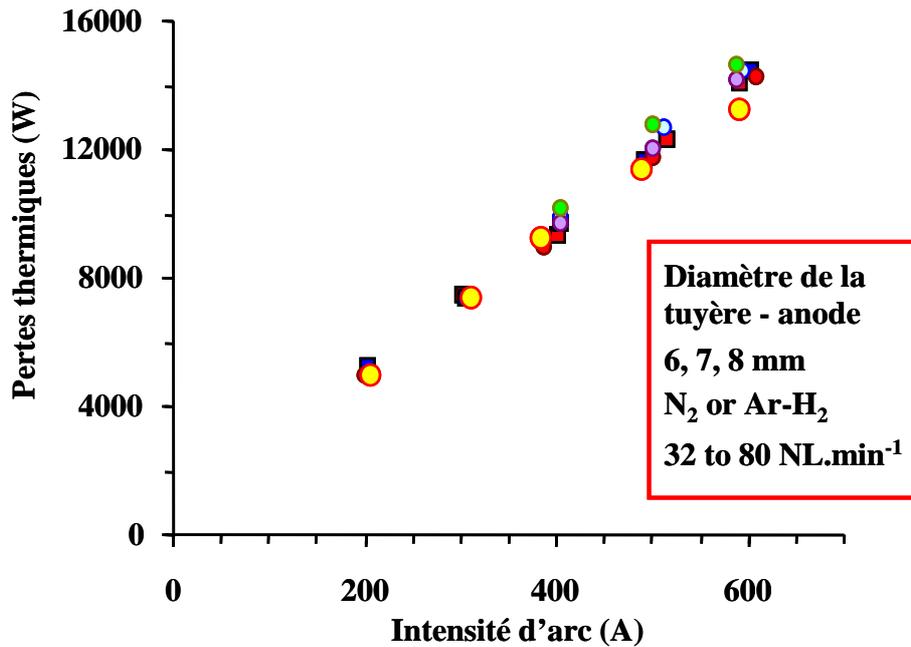


Fig. II-8 : Evolution des pertes thermiques aux électrodes fonction de l'intensité d'arc, pour différents diamètres de tuyère et, compositions et débits de gaz plasmagènes [131].

Si U est la tension relevée aux bornes de la torche, la puissance utile transmise aux gaz est :

$$P_u = (U - U_{th}) \cdot I \quad [\text{II.2}]$$

Pour une tension U typiquement de l'ordre de 65 V, et une tension thermique de 25 V, on voit qu'il ne reste que 40 V de tension utile. Une dérive de 10 V, liée à un fonctionnement prolongé de la torche et à l'usure des électrodes, contribue ainsi à abaisser de 25% l'efficacité de la conversion en énergie utile.

La cathode, émettrice d'électrons, est bombardée par les ions venant du plasma dont une partie s'y recombine en libérant l'énergie d'ionisation qui est la source de chauffage. Les ions sont accélérés par un champ au voisinage de la cathode, qui est contrôlé par des phénomènes de diffusion (ambipolaire et thermodiffusion). Par ailleurs, les électrons quittant la cathode emportent l'énergie d'extraction et leur énergie cinétique, ce qui contribue au refroidissement de la cathode. Enfin, la pointe de la cathode étant à une température proche de la température de fusion, elle perd de l'énergie par rayonnement. L'ensemble de ces processus conduit à un bilan très complexe à établir théoriquement, et continu à faire l'objet de recherches intensives [130]. Pour notre part, nous retiendrons que des mesures effectuées

antérieurement au laboratoire conduisent à une estimation d'environ 2 V pour la contribution de la cathode à la tension thermique, U_{th} (cette tension n'est reliée que très indirectement à la « chute cathodique » qui reste de l'ordre de 15 V) [131].

L'anode, considérée comme simple collecteur d'électrons, n'a pas, par le passé, fait l'objet d'autant d'étude que la cathode. Un article est cependant en préparation selon Benilov [130]. Dans une torche de projection thermique, elle représente pourtant un élément critique dont l'usure engendre de fortes variations de l'efficacité du procédé et ce, particulièrement pour le procédé SPS, qui reste très sensible aux conditions de projection. L'anode reçoit, en effet, de la part du plasma, qu'elle confine, un flux thermique total de 10 à 15 kW, qui se trouve répartie sur une surface de seulement quelques cm^2 . En réalité, ce flux résulte de la superposition de plusieurs contributions :

- le rayonnement émis par le plasma et intercepté par les parois de la tuyère – anode
- la convection
- la réentrée des électrons dans le métal de l'anode

Les deux premières contributions sont réparties sur la surface du canal de la tuyère – anode, alors que la troisième est localisée à l'emplacement du pied d'arc. Le flux, à cet endroit, traverse une zone dont les dimensions résultent, entre autres, du « pincement » magnétique du pied d'arc au voisinage de la paroi. Dans le cas où l'attachement à l'anode est de type ponctuel, comme c'est le cas pour les torches fonctionnant à l'argon – hydrogène, ou à l'azote, la taille de l'impact reste inférieure au mm^2 , selon les estimation de D. Rigot [128]. La puissance thermique traversant l'impact est donnée par :

$$P_{imp} = I.(W_s + \frac{5.k.T_e}{2.e} + Ua) \quad [II.3]$$

où, W_s représente le travail d'extraction des électrons dans le métal de l'anode, $\frac{5}{2}.k.T_e$ correspond l'enthalpie des électrons et Ua est la chute anodique, qui reste un moyen commode d'englober un ensemble de phénomènes mal compris. P_{imp} est une grandeur qui reste indépendante du diamètre ou de la longueur du canal de la tuyère – anode.

Pour $W_s \approx 4,5 \text{ V}$, $\frac{5}{2}.k.T_e \approx 2,5 \text{ V}$ et pour une aire d'attachement du pied d'arc, S_{imp} de 1 mm, on obtient comme limite inférieure pour la densité de flux thermique, liée à la réentrée des électrons :

$$\varphi_{el} \approx \frac{P_{imp}}{S_{imp}} = \frac{7 \times I}{10^{-6}} \quad [\text{II.4}]$$

soit, pour $I = 500 \text{ A}$, $\varphi_{el} \approx 3,5.10^9 \text{ W.m}^{-2}$.

Ceci reste une estimation grossière, mais témoigne du fait que la « survie » de la tuyère ne tient qu'à l'aspect transitoire de l'attachement ponctuel du pied d'arc, ce qui est le cas lorsque la torche fonctionne en mode « restrike ». On notera que dans les torches industrielles, un chemisage en tungstène thorié permet d'abaisser W_s de 2 V environ.

Des mesures effectuées antérieurement au laboratoire sur des tuyère – anodes présentant des diamètres et des longueurs de canal différents ont permis de séparer les contributions « convection – rayonnement » et « réentrée électronique » [131]. En résumé, sur 25 V de tension thermique globale, on retiendra pour une torche fonctionnant à l'argon – hydrogène avec une tuyère en cuivre de 27 mm de longueur de canal et pour des diamètres de 6, 7 ou 8 mm, les estimations suivantes :

- 2 V pour l'équivalent thermique à la cathode
- 7 V pour $W_s + \frac{5}{2}.k.T_e$
- 8 V pour la convection
- 8 V pour la chute anodique

Le rayonnement contribue efficacement à la redistribution d'énergie au sein du plasma [129], mais semble n'intervenir que faiblement au sein du bilan de la tuyère, puisqu'une augmentation de la surface d'interception, par exemple, lorsque le diamètre augmente, ne change pas notablement le bilan.

II. 2. 1. 3. Flux d'enthalpie

La puissance transférée au gaz est donc la différence $U.I - P_{th}$. On fait alors l'hypothèse, même si cela reste une approximation, que cette énergie disponible peut être décrite en terme de variables et fonctions thermodynamiques. En ramenant la puissance utile, P_u , au débit massique de gaz plasmagènes injectées dans la torche, \dot{m} , on forme la quantité \bar{h} , telle que :

$$\bar{h} = \frac{P_u}{\dot{m}} = \frac{U.I - P_{th}}{\dot{m}} \quad [\text{II.5}]$$

\bar{h} correspond ainsi, à l'enthalpie massique disponible d'un plasma en équilibre thermodynamique, et on postule qu'il représente aussi l'enthalpie massique, moyennée sur la section de la sortie de tuyère, de l'écoulement plasma en sortie de torche. En réalité, il faudrait parler d'enthalpie massique d'arrêt, sachant que la puissance utile se traduit également par un flux d'énergie cinétique, mais qui ne représente qu'environ 5% de la puissance utile.

Par ailleurs, un modèle analytique simple, proposé par J. F. Coudert et V. Rat [131, 132], assimilant le jet plasma en sortie de tuyère identique à un écoulement plasma produit de manière isentropique à partir de conditions de réservoir, permet de définir un profil d'enthalpie parabolique, $h(r)$, dont la valeur moyenne, \bar{h} , est tel que :

$$\bar{h} = \frac{2}{R^2} \int_0^R r.h(r).dr \quad [\text{II.6}]$$

où R représente le rayon interne du canal de la tuyère – anode.

Dès lors que le postulat de l'existence de l'équilibre thermodynamique est admis, hypothèse valable dans les régions où les gradients de toutes natures restent faibles et où les fuites par rayonnement sont compensées par les collisions, i.e., dans toute la colonne d'arc sauf au niveau des électrodes, on peut faire appel à la notion de température et aux grandeurs thermodynamiques qui en dépendent comme la chaleur spécifique, C_p , la conductivité thermique, k , la conductivité électrique, σ , le potentiel de conduction, ϕ , etc. Ainsi, la formule [II.7] établie un lien entre l'enthalpie massique et la température grâce à la chaleur spécifique, à pression constante, $C_p(T)$ ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

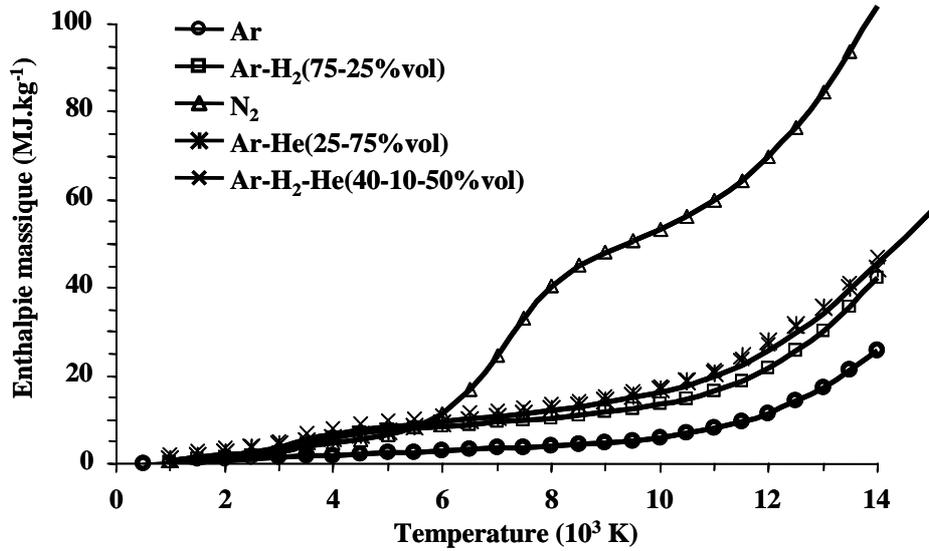


Fig. II-9 : Evolution de l'enthalpie massique en fonction de la température pour différentes compositions de gaz plasmagènes [133].

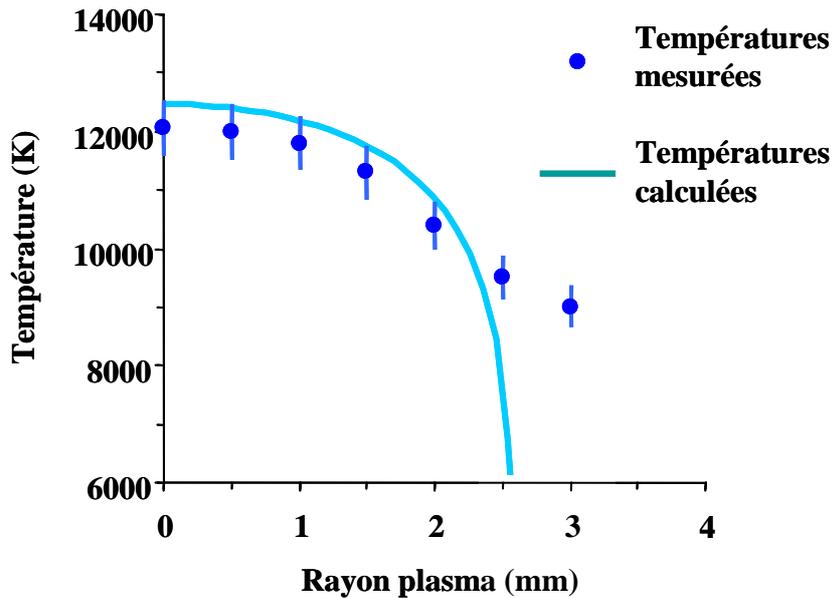


Fig. II-10 : Graphique comparant le profil de la température mesurée par spectroscopie d'émission et le profil de la température calculé à partir du modèle enthalpique pour un plasma Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, Ø = 7 mm [152].

$$h(T) = h_{\text{ref}} + \int_{T_{\text{ref}}}^T C_p(T) dT \quad [\text{II.7}]$$

Les évolutions de $h(T)$ calculée avec le logiciel TT WINNER [133], pour différents mélanges de gaz plasmagènes sont présentées en fonction de la température sur la figure II-9. La correspondance entre $h(r)$ et $h(T)$ permet de définir, si besoin est, un profil de température $T(r)$. Cette approche donne des résultats satisfaisants lorsqu'on compare les profils de températures calculées, tenant compte des paramètres de fonctionnement de la torche, et les profils de températures mesurées par spectroscopie d'émission [134], comme le montre la figure II-10.

II. 2. 1. 4. Flux conductif

Le flux de chaleur par conduction est donné par la loi de Fourier :

$$j_{\varphi} = -\kappa \cdot \vec{\nabla} T \quad [\text{II.8}]$$

où κ est la conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Dans un gaz, la conductivité thermique, κ , évolue fortement avec la température dès lors qu'interviennent les mécanismes de dissociations des molécules et l'ionisation. On se réfère alors au potentiel de conduction de Kirchhoff, $\varphi(T)$ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1}$), afin d'évaluer la densité du flux de chaleur avec :

$$j_q = -\vec{\nabla} \varphi \quad [\text{II.9}]$$

et

$$\varphi(T) = \varphi_{\text{ref}} + \int_{T_{\text{ref}}}^T \kappa(T) dT \quad [\text{II.10}]$$

De plus, la théorie de la cinétique des gaz établie une relation simple, cependant approximatif, entre $\kappa(T)$ et $C_p(T)$ telle que :

$$\kappa(T) = 1 / 3 \cdot \rho \cdot C_p \cdot v_{\text{th}} \cdot l \quad [\text{II.11}]$$

où, ρ représente la masse volumique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), v_{th} la vitesse d'agitation thermique ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), et l le libre parcours moyen (m).

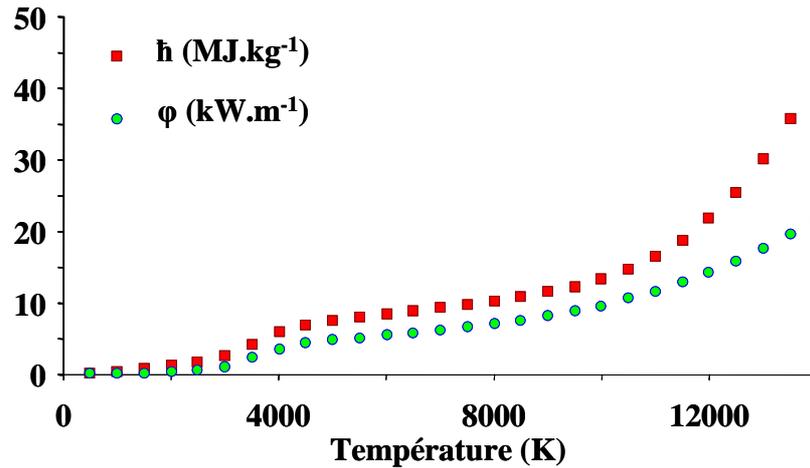


Fig. II-11 : Evolution de l'enthalpie massique et du potentiel de conduction pour un mélange Ar-H₂ (75 / 25% vol.), en fonction de la température [133].

Or, l'analogie formelle entre les expressions de $h(T)$ et $\phi(T)$, qui s'accompagne en général de tendances numériques identiques pour l'évolution de ces grandeurs en fonction de la température, comme en témoigne la figure II-11, pour le mélange argon – hydrogène, permet de mettre en évidence la relation approchée [II.12]. On notera, par ailleurs, la croissance quasi-exponentielle de l'enthalpie massique au delà de 8000 K, ce qui explique le fait qu'augmenter l'énergie fournie au gaz n'entraîne pas une augmentation de température dans le même rapport.

$$\phi(T) = a_{\phi} \cdot h(T) + b_{\phi} \quad \text{[II.12]}$$

où les coefficients a_{ϕ} et b_{ϕ} , dépendant de la nature du gaz employés, peuvent être ajustés grâce aux données théoriques, comme en témoigne la figure II-12, qui présente une évolution quasi linéaire du potentiel de conduction en fonction de l'enthalpie massique, pour différents mélanges de gaz plasmagènes.

Ainsi, la pente de la droite $\phi = f(h)$, est reliée à la conductivité thermique du gaz ou du mélange plasmagène, à travers le coefficient a_{ϕ} . Nous avons donc, grâce à cette relation, une information directe sur la qualité du transfert thermique du plasma. Le tableau II-1 présente quelques valeurs de a_{ϕ} , pour différentes compositions de gaz plasmagènes.

Par exemple, une composition Ar-H₂ présente une évolution plus importante de son potentiel de conduction, en fonction de l'enthalpie, qu'un mélange Ar-He. Cela signifie, par conséquent, qu'à enthalpie équivalente, un plasma composé d'hydrogène présentera un

meilleur transfert énergétique, de part une conductivité thermique, κ , plus élevée, comparé à un plasma Ar-He.

Tab. II-1 : Propriétés thermophysiques pour différents mélanges de gaz plasmagènes à la pression atmosphérique.

Plasma gas	h (MJ.kg ⁻¹)	$a\phi$ (10 ⁻⁴ kg.m ⁻¹ .s ⁻¹)
Ar	3,70	3,06
Ar-H ₂ (75-25 vol%)	10,40	7,06
N ₂	41,10	2,82
Ar-He(25-75%vol)	13,20	4,33
Ar-H ₂ -He (40-10-50%vol)	12,14	4,31

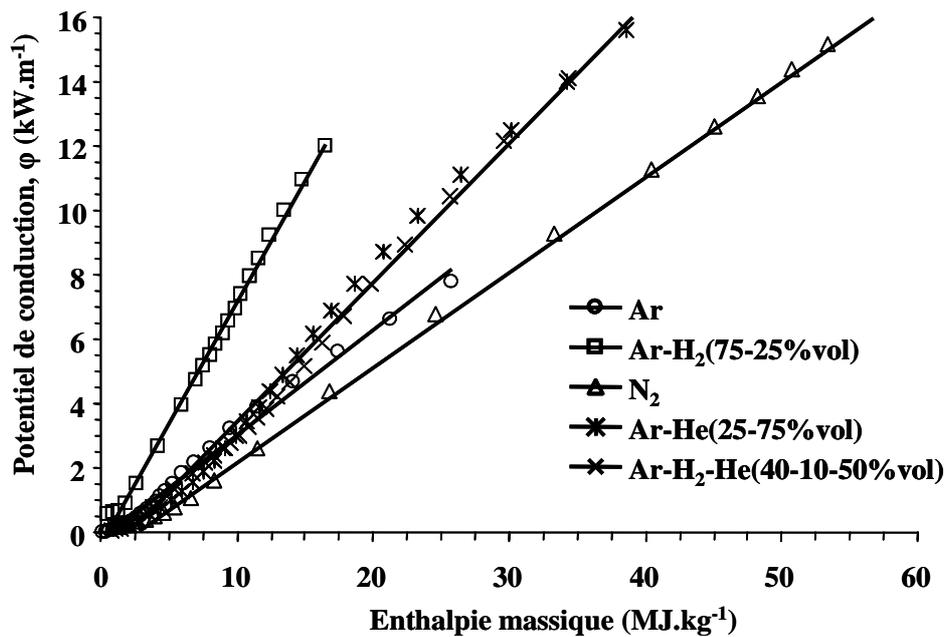


Fig. II-12 : Evolution du potentiel de conduction en fonction de l'enthalpie massique pour différentes composition de gaz plasmagènes [132].

Ainsi, on peut faire intervenir l'enthalpie massique, grandeur mesurable grâce au bilan énergétique, dans l'estimation des transferts par conduction, pour peu que l'on détermine, $a\phi$, qui est une constante ne dépendant que de la nature du gaz.

II. 2. 1. 5. Caractéristique « dynamique » de l'écoulement plasma

Le modèle proposé [132] assimile l'écoulement plasma en sortie de tuyère à un écoulement produit de manière isentropique à partir du même flux d'enthalpie massique. En utilisant l'équation de Barré de St Venant, on peut ainsi estimer la vitesse moyenne de l'écoulement, \bar{u} , telle que :

$$\frac{1}{2}\bar{u}^2 + \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{Pa}{\bar{\rho}} = \bar{h} \quad [\text{II.13}]$$

où, γ représente le coefficient isentropique, Pa est la pression atmosphérique, $\bar{\rho}$ la masse volumique moyennée au travers de la section de tuyère et \bar{h} l'enthalpie massique moyenne.

Après quelques développements nous arrivons à l'expression simplifiée suivante donnant la valeur de la vitesse moyenne en sortie de tuyère :

$$\bar{u} = \bar{h} \cdot \frac{\dot{m} \cdot (\gamma - 1)}{Pa \cdot S \cdot \gamma} = \frac{(U \cdot I - P_{th}) \cdot (\gamma - 1)}{Pa \cdot S \cdot \gamma} \quad [\text{II.14}]$$

où S est la section du canal de la tuyère – anode.

Le ratio $(\gamma - 1) / \gamma$ permet la conversion de l'énergie thermique en énergie cinétique. γ , le coefficient isentropique moyen, est directement lié à l'enthalpie du plasma ou au degré d'ionisation des gaz, comme l'a montré Burm et al. [135]. Par conséquent, il varie selon le mélange de gaz plasmagène choisit. Il décrit l'effort hydrodynamique des gaz et, l'expression $(\gamma - 1)$, dite impulsion des gaz, correspond, selon Feinman, à la part d'énergie interne par unité de volume qui sera convertie en énergie mécanique. C'est bien l'impulsion qui intervient quand la composition des gaz plasmagènes, et non γ seul. Ainsi, une faible variation de γ entraîne une forte variation de l'impulsion. Par exemple, le passage d'un coefficient isentropique d'une valeur de 1,1 à 1,2, ne représente qu'une variation d'environ 9%, alors qu'il provoque une évolution de l'impulsion de 0,1 à 0,2, soit un gain de 100% par rapport à sa valeur initiale.

Dans le cadre de ce modèle, la surpression isentropique, ΔP_{is} , occasionnée par la production du plasma est donnée par :

$$\Delta P_{is} = \frac{\gamma-1}{2\gamma} \frac{\dot{m}^2 \bar{h}}{Pa.S^2} \quad [\text{II.15}]$$

Un protocole expérimental décrit dans l'article [132] permet, en faisant des mesures de pression « à froid » et des mesures de pression de la torche en fonctionnement, de déduire ΔP_{is} d'une série de mesures effectuées sur la ligne d'arrivée de gaz. Le tracé de ΔP_{is} en fonction du groupement $\frac{\bar{h}.\dot{m}^2}{Pa.S^2}$, regroupant les effets des paramètres opératoires sur l'évolution de ΔP_{is} est présenté sur la figure II-13. Cette évolution confirme pour un mélange Ar-H₂ (75 – 25% vol.) la validité de l'expression [II.15]. La pente de la droite « moyenne » permet de déterminer le coefficient isentropique, γ , moyen. Cette série d'expériences a donnée :

$$1,15 < \gamma < 1,2.$$

Ensuite, connaissant γ , la vitesse moyenne, \bar{u} , peut être déterminée en utilisant l'expression [II.14]. Cette relation reliant \bar{u} , \bar{h} et les différentes conditions opératoires a été validée par des expériences antérieures réalisées au sein du laboratoire [134, 136]. Les graphiques des figures II-14 et II-15 témoignent ainsi respectivement de la bonne corrélation entre le profil de vitesse en sortie de tuyère, calculé à l'aide du modèle isentropique et mesuré expérimentalement, ainsi qu'entre les valeurs de la vitesse mesurées au niveau de l'axe du jet plasma, à 2 mm de la sortie de tuyère, et les valeurs prédites.

Là encore, l'utilisation du bilan énergétique de la torche, conduisant à la valeur de l'enthalpie massique moyenne \bar{h} , se révèle riche de conséquences, puisqu'on peut estimer la vitesse de l'écoulement, et surtout, prévoir ses variations en fonction des grandeurs mesurées. Notons également que la linéarité de ΔP_{is} en fonction de \bar{h} peut être utilisée pour déterminer directement, mais après étalonnage, l'enthalpie massique moyenne du jet plasma à partir d'une mesure soignée de la pression sur la ligne d'alimentation en gaz plasmagènes. De plus, la variation de pression isentropique est proportionnelle à $1 / d^4$ au travers du carré de la section et, par conséquent, lorsque le diamètre de la tuyère diminue, la pression augmente, et ce, de manière significative, comme en témoigne la figure II-16, entraînant la variation des propriétés de l'écoulement et, notamment, de la vitesse.

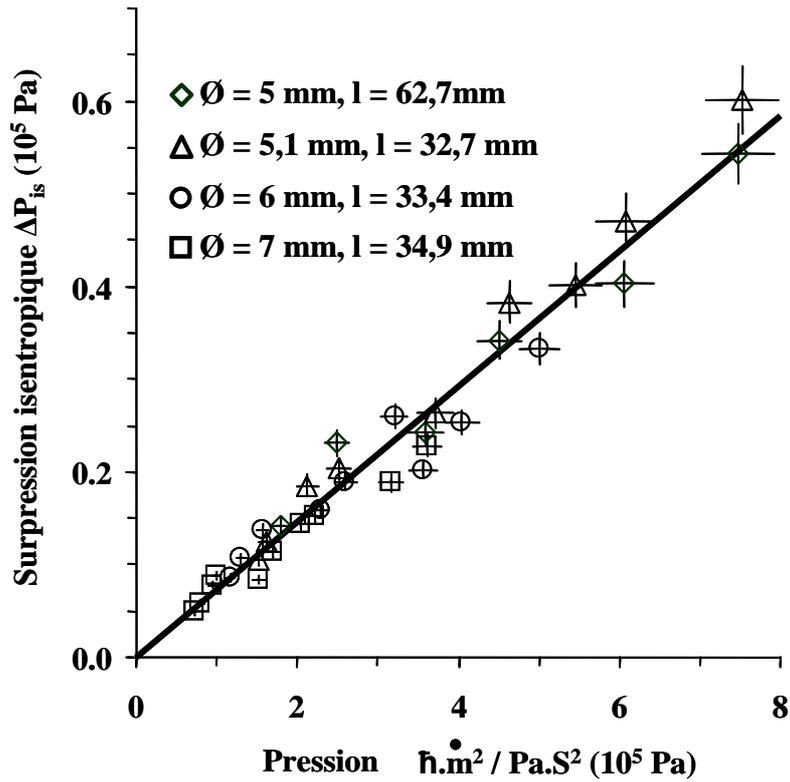


Fig. II-13 : Evolution de la pression isentropique en fonction des paramètres expérimentaux à travers l'expression $\frac{\bar{h}.m^2}{Pa.S^2}$ pour un plasma Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹ et un courant d'arc compris entre 350 et 600 A [132].

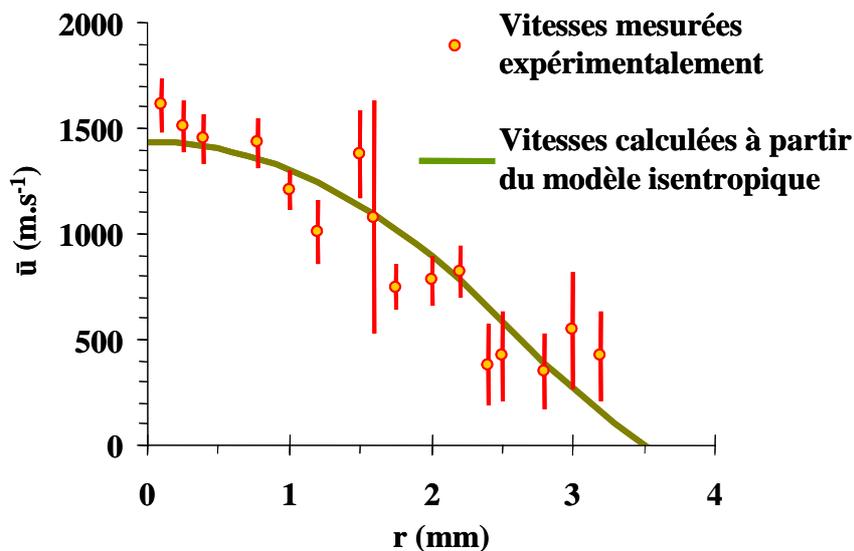


Fig. II-14 : Comparaison du profil des vitesses mesurées expérimentalement et calculées à partir du modèle isentropique à 2 mm en sortie de tuyère pour un plasma Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, I = 400 A, Ø = 7 mm [136].

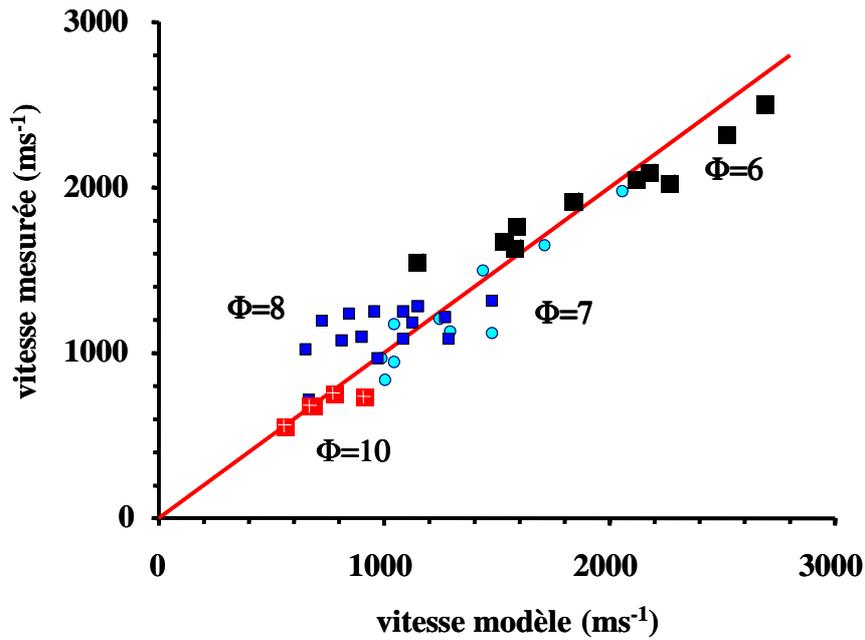


Fig. II-15 : Comparaison des vitesses maximales mesurées expérimentalement et calculées à partir du modèle isentropique à 2 mm en sortie de tuyère et pour des conditions expérimentales variées, $I = 200$ à 600 A, $\Phi = 6, 7, 8,$ et 10 mm, débit massique d'argon – hydrogène : $\dot{m} = 0,73 ; 1,36 ; 1,82 \text{ g.s}^{-1}$ [134].

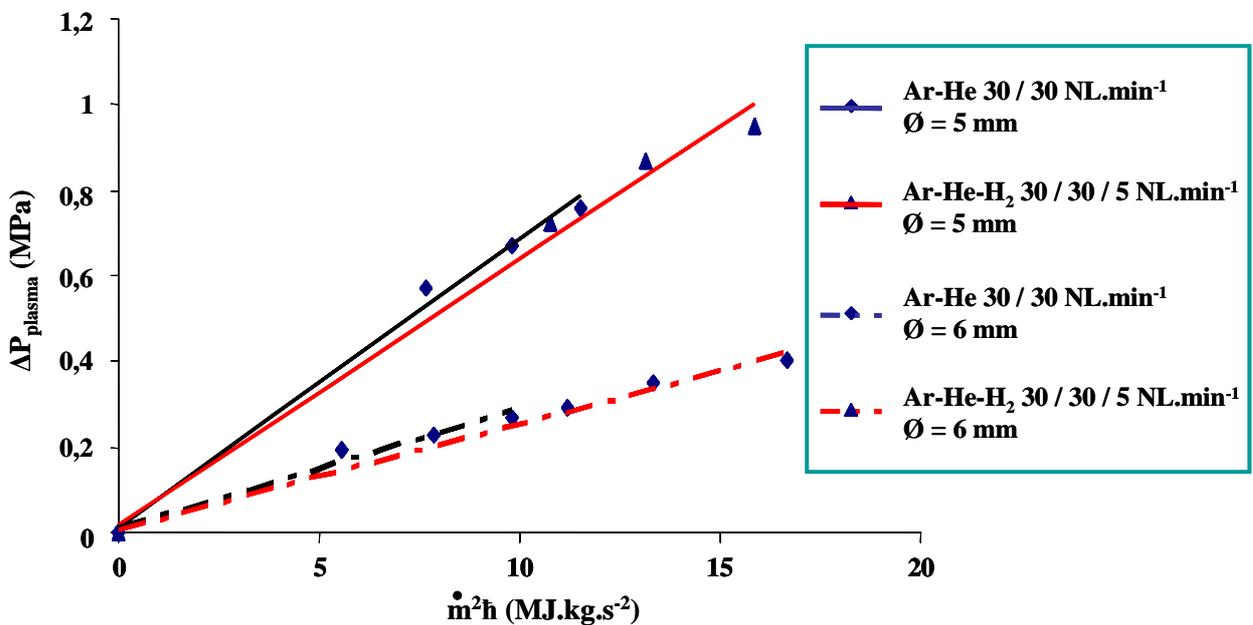


Fig. II-16 : Evolution de la variation de pression au sein de la torche plasma pour deux composition plasmagène (Ar-He, Ar-He-H₂, 600 A) et deux diamètres de tuyère différentes (5 et 6 mm).

Enfin, les mesures de pression pourraient être utilisées afin de caractériser l'état d'érosion des électrodes et, en particulier, de l'anode. En effet, une chute de pression entraîne une chute de l'enthalpie massique et une baisse très importante de la pression pourrait être reliée à une érosion catastrophique de l'anode.

II. 2. 1. 6. Flux de chaleur transféré au substrat et températures transitoires

Enfin, on se propose ici d'interpréter le transfert thermique en terme de gradient d'enthalpie massique à travers la couche limite d'un écoulement à point d'arrêt. On ne s'intéresse pas au profil des flux mais à l'influence des paramètres de tir (courant, rendement de torche, nature et distance de tir, etc.) sur la valeur moyenne du flux.

Dans les conditions de tir où s'opère la projection thermique par voie liquide, le substrat se trouve entre 30 et 60 mm de la sortie de tuyère. A ces faibles distances de projection, le plasma est encore en phase de recombinaison et le dard du jet peut se retrouver en contact direct avec l'échantillon à revêtir et avec le dépôt en cours d'élaboration. Ceci marque une différence très nette avec la projection plasma conventionnelle, où les distances de tir sont beaucoup plus éloignées (aux environs de 100 à 150 mm), entraînant des densités de flux thermique mesurées, ou tout du moins estimées, séparées d'environ un ordre de grandeur : typiquement 15 à 30 MW.m⁻² pour le procédé SPS contre 2 à 3 MW.m⁻² pour l'APS.

Ce flux φ_s , dépend du flux d'enthalpie sortant de la torche, de l'épaisseur de la couche limite thermique au point d'arrêt et des propriétés thermophysiques des gaz. Etchart Salas et al. ont ainsi donné une expression approchée du flux thermique imposé au substrat, regroupant l'influence des différents paramètres de projection [100] :

$$\varphi_s \approx (a_\varphi \cdot \sqrt{\frac{\text{Pr}}{\nu}}) \cdot \bar{h} \cdot \sqrt{\frac{\bar{u}}{L}} \quad [\text{II.16}]$$

où L est la distance de projection (distance torche substrat) et Pr représente le nombre de Prandtl (-) qui est défini comme le rapport de la viscosité cinématique, ν (m².s⁻¹), sur la diffusivité thermique, α (m².s⁻¹), avec :

$$v = \frac{\mu}{\rho} \quad [\text{II.17}]$$

et

$$\alpha = \frac{k}{\rho.Cp} \quad [\text{II.18}]$$

Soit

$$\text{Pr} = \frac{\mu.Cp}{k} \quad [\text{II.19}]$$

En utilisant la relation [II.14] estimant la vitesse moyenne en sortie de tuyère, la formule du flux thermique devient alors :

$$\varphi_s \approx (a_\varphi \sqrt{\frac{\text{Pr}}{v}}) \bar{h}^{3/2} . f(L) \quad [\text{II.20}]$$

où $f(L)$ est une fonction dépendant de la distance de projection et qui ne peut être déterminée que par un calcul beaucoup plus élaboré, tenant compte des conditions d'écoulement. Cependant, la relation [II.20], qui reste une approximation, a le mérite de souligner l'importance de l'enthalpie massique et des propriétés des gaz plasmagènes à travers l'expression $(a_\varphi \sqrt{\frac{\text{Pr}}{v}}) \bar{h}^{3/2}$. L'évaluation du groupement entre parenthèses se fait à partir des coefficients de transport du mélange gazeux [133].

Expérimentalement, les valeurs du flux thermique imposé au substrat sont obtenues grâce à la mesure de l'élévation de température provoquée par le passage du jet plasma. L'estimation du flux est alors donnée par la relation suivante :

$$\varphi_{\text{mesuré}} = \frac{m.Cp.\Delta T}{\Delta t.S} \quad [\text{II.21}]$$

où, m et Cp sont respectivement la masse et la chaleur spécifique ($\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) du substrat, ΔT la variation de température due au passage du jet plasma pendant Δt , le temps d'interception et, S la surface balayée.

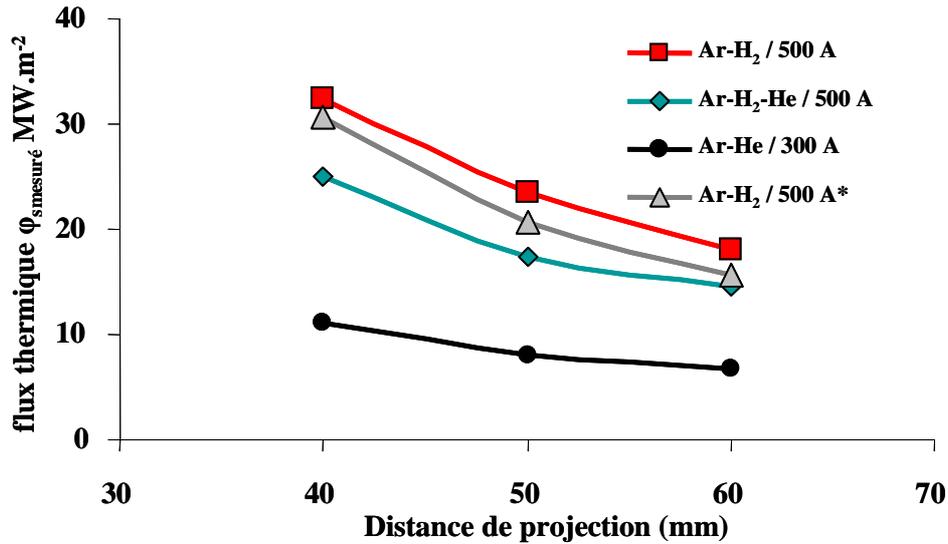


Fig. II-17 : Evaluation expérimentale du flux thermique imposé au substrat pour différents mélanges de gaz plasmagènes et pour différentes distances de projection [100].

Des mesures de $\phi_{\text{mesuré}}$ réalisées par Etchart Salas et al. [100] pour différentes compositions de gaz plasmagènes montrent une évolution décroissante du flux thermique en fonction de la distance de projection (voir figure II-17). Cette décroissance témoigne de la dilution du jet dans son environnement ce qui entraîne une baisse de l'efficacité du transfert. De plus, la figure II-17 nous montre l'influence de la nature des gaz employés dont les propriétés interviennent à la fois sur le fonctionnement de la torche, mais aussi sur l'efficacité du transfert thermique, comme en témoignait l'évolution du potentiel de conduction en fonction de l'enthalpie pour différents gaz (voir figure II-12). Ainsi, le transfert thermique d'un plasma fonctionnant sous Ar-H₂ est plus important que celui d'un plasma binaire Ar-He.

Les relations [II.20] et [II.21] permettent de normaliser les flux mesurés par rapport aux conditions expérimentales, en formant la quantité :

$$\Phi = \frac{\phi_{\text{mesuré}}}{\left(a_{\phi} \sqrt{\frac{\text{Pr}}{\nu}}\right) \cdot \bar{h}^{3/2}} \quad [\text{II.22}]$$

L'approche théorique simplifiée proposée, même si elle n'aboutit pas à la prédiction des flux en valeur absolue, permet en revanche de décrire avec une précision satisfaisante l'influence des paramètres expérimentaux au travers de l'enthalpie massique fournie par le jet

plasma et des propriétés de transport regroupées en un coefficient unique : $(a\phi\sqrt{\frac{\text{Pr}}{\nu}}).\bar{h}^{3/2}$. Les expressions [II.20] et [II.22] ont été testées au cours de la thèse de R. Etchart Salas [91, 100] et ont permis de faire des évaluations comparatives pertinentes.

Une estimation de la densité de flux thermique moyenne, imposée au substrat pendant la phase de préchauffage et durant la construction des dépôts, est ainsi obtenue. De plus, ce phénomène s'accompagne de forts transitoires de température avant que l'énergie thermique transférée lors de l'interaction entre le jet plasma et le substrat ne se propage dans tout le matériau. En effet, la densité de flux est appliquée au substrat durant le temps d'exposition, δt , pendant lequel un point de la surface de l'échantillon est soumis au dard du jet plasma. Si VP est la vitesse de projection (vitesse de défilement du porte substrats) et d le diamètre de la tuyère, une estimation de δt peut alors être donnée par la relation suivante :

$$\delta t = \frac{d}{VP} \text{ (de l'ordre de } 10^{-2} \text{ s)} \quad [\text{II.23}]$$

Ce laps de temps est suffisamment bref pour que le substrat et le dépôt en formation soient considérés comme un milieu semi infini. Ainsi, si ϕ_s est la densité de flux transmise par unité de surface, pendant le laps de temps, δt , à travers un matériau présentant une effusivité, e ($\text{W}^{1/2}.\text{m}^{-1/2}.\text{K}^{-1/2}$), alors l'élévation instantanée de la température, ΔT_i , peut être estimée par la relation approchée, donnée par Carslaw et Jaeger [137], tel que :

$$\Delta T_i = \frac{2\phi_s}{e} \sqrt{\frac{\delta t}{\pi}} \quad [\text{II.24}]$$

avec $e = \sqrt{k.\rho.Cp}$ [II.25]

où κ est la conductivité thermique ($\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) du matériau et ρ sa masse volumique ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$).

Nous avons donc deux contributions de la température : une contribution moyenne qui s'établit durant la phase de préchauffage et tout au long de la construction du dépôt, et une contribution instantanée, au moment de l'impact plasma / échantillon entraînant la présence de forts transitoires de températures en surface et lors de l'impact des particules.

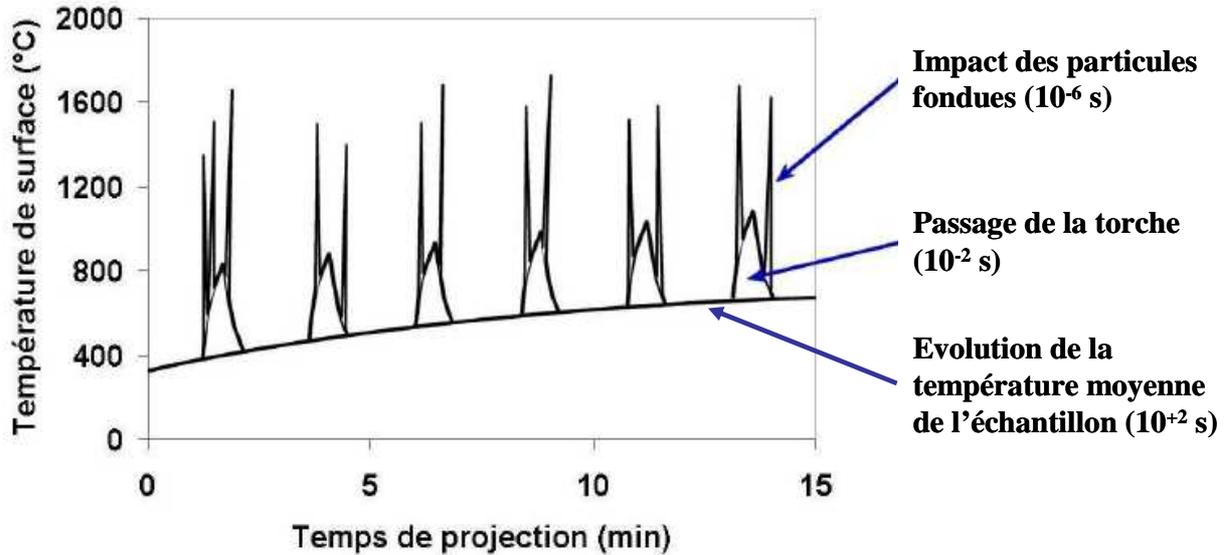


Fig. II-18 : Schéma de l'évolution de la température de surface d'un échantillon lors de la construction d'un dépôt par SPS aux faibles distances de projection [91].

Tab. II-2 : Principales propriétés utilisées pour le calcul de l'effusivité et des transitoires de température.

	Cuivre	Inox	Alumine
$K (W.m^{-1}.K^{-1})$	401	16,3	$30_{(20^{\circ})} / 12_{(500^{\circ})}$
$\rho (kg.m^{-3})$	8960	7930	3900
$C_p (J.kg^{-1}.K^{-1})$	385	500	850
$e (W^{1/2}.m^{-1/2}.K^{-1/2})$	37192	8040	$9972_{(20^{\circ})} / 6307_{(500^{\circ})}$

La figure II-18 présente ainsi un schéma de l'évolution de la température moyenne de l'échantillon et, des transitoires de température en surface. L'ensemble des propriétés utiles des matériaux pour ces différents calculs sont regroupées dans le tableau II-2.

Sur le graphique de la figure II-18 nous pouvons observer l'augmentation moyenne de température de l'échantillon, qui évolue de façon continue jusqu'aux alentours de 500°C, pendant une durée de projection de quelques minutes. De plus, nous remarquons qu'à cette courbe se superposent de fortes montées, en instantané (quelques centièmes de seconde), de la température, ΔT_i , dues à l'interaction entre le plasma et l'échantillon. Celles-ci sont de l'ordre de 300 à 400°C, durant la construction du dépôt. A ce ΔT_i , due à l'écoulement plasma, nous devons aussi rajouter les variations, très localisées, de la température de l'échantillon, découlant de l'impact des particules d'alumine fondues ($T_{f_{Al_2O_3}} = 2320 K$). Ces particules,

typiquement inférieur à 1 μm , se refroidissent dans des temps très courts, de l'ordre de la microseconde et, entraîneront des variations de la température de surface ΔT_{ip} , estimées entre 500 et 1000°C [91].

Cependant, ces transitoires sont difficiles à évaluer et dépendent, entre autres, de la température et de la nature du substrat, de la vitesse de projection, ainsi que de la vitesse et de la température des particules à l'impact, de la résistance thermique de contact entre la lamelle et le substrat, et enfin, des propriétés d'écoulement du jet plasma. En revanche, ΔT_i dépend de ϕ_s , qui dépend lui-même de l'enthalpie, avec une évolution en $\bar{h}^{3/2}$, et des propriétés des gaz au travers de la relation [II.20]. Nous pouvons donc estimer le flux thermique et les différents facteurs qui en découlent, en calculant l'enthalpie massique moyenne en sortie de tuyère, \bar{h} , à partir du bilan énergétique.

Enfin, il est à noter que pendant la projection de suspension, l'effusivité, e , du matériau de l'échantillon, vu par le plasma, évolue. Nous passons en effet, d'un métal à une céramique, présentant respectivement, si nous considérons l'acier et l'alumine, une effusivité, $e = 8,04$ à $9,97 \text{ kW}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1/2} \cdot \text{K}^{-1/2}$, entraînant par conséquent une évolution des transitoires de température. De plus, ces valeurs sont obtenues pour les différents matériaux à la température ambiante. Or, les propriétés du matériau évoluent en fonction de la température, provoquant une nouvelle fois une modification des transitoires. Par exemple, le coefficient de transfert thermique, κ , de l'alumine passe de $30 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 20 K , aux environs de $12 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ lorsque la température atteint 500 K . L'effusivité est alors égal à $6,3 \text{ kW}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1/2} \cdot \text{K}^{-1/2}$.

II. 2. 1. 7. Poussée d'Euler : impact mécanique

Dans ce paragraphe, nous allons discuter succinctement d'un moyen potentiel de caractériser les propriétés de l'écoulement plasma. Il consiste à mesurer la force de poussée, engendrée par l'écoulement plasma, lors de son interaction avec le substrat, puis de remonter à l'enthalpie massique moyenne et, par conséquent, de déterminer les principales propriétés du jet plasma.

L'écoulement plasma en sortie de tuyère est caractérisé par une force de poussée que l'on peut définir à l'aide du théorème d'Euler tel que :

$$F = \dot{m} \cdot \bar{u} \quad [\text{II.26}]$$

où, \dot{m} est le débit massique des gaz plasmagènes et, \bar{u} la vitesse moyenne d'écoulement du plasma en sortie de tuyère.

Si nous plaçons un pendule, ou, plus simplement, un échantillon muni d'un capteur de pression en face de l'écoulement plasma en sortie de tuyère (voir même un capteur fixé sur le support de la torche), voir figure II-19, nous pouvons obtenir la pression appliquée par le jet plasma tel que :

$$P = \frac{F}{S_p} = \frac{\dot{m} \cdot \bar{u}}{S_p} \quad [\text{II.27}]$$

où, S_p est la surface d'impact du plasma sur l'échantillon supposée, en première approximation, égal à l'aire de la tuyère.

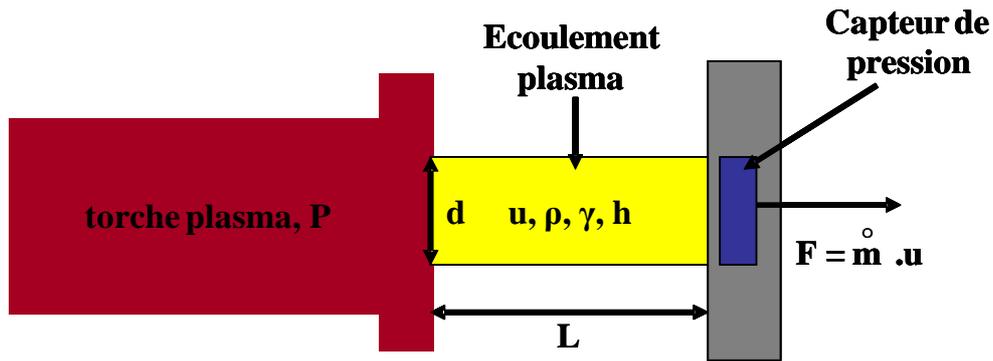


Fig. II-19 : Schéma de principe de l'acquisition de la force de poussée.

La plaque équipée du capteur de pression peut être disposée à différentes distances de projection, nous informant ainsi, sur l'impact mécanique du jet plasma, sur un potentiel substrat et, sur la décroissance de cette poussée en fonction de la distance, L , séparant l'échantillon de la sortie de tuyère (en analogie avec l'évolution du flux thermique transféré du plasma au substrat en fonction de la distance).

Ainsi, d'après l'équation [II.27], nous pouvons estimer la vitesse moyenne de l'écoulement plasma en sortie de tuyère, or, cette vitesse est liée, comme nous l'avons vu, à l'enthalpie massique (voir relation [II.14]). Nous obtenons donc une information sur l'enthalpie, qui nous permet, par la suite, de remonter aux différentes propriétés du plasma.

Il serait aussi intéressant de relier cette force de poussée à la pression, P , de fonctionnement de la torche plasma. En effet, celle-ci est directement reliée à l'enthalpie et, après étalonnage du système, nous pourrions obtenir toutes ces informations, sur les propriétés de l'écoulement plasma, par une simple mesure de pression.

Nous avons donc proposé dans ce chapitre un modèle simplifié permettant de décrire les principales propriétés de l'écoulement plasma en sortie de tuyère. Les approches simplifiées qui ont été évoquées ne sauraient appréhender l'ensemble de la physique de l'arc. Elles ont, cependant, le mérite de représenter correctement les tendances et les ordres de grandeur des paramètres expérimentaux, ce qui constitue une aide précieuse pour l'interprétation des résultats obtenus, en pratique, sur l'élaboration de dépôts par projection plasma. En effet, compte tenu des différentes hypothèses on ne prétend pas mesurer en absolu les grandeurs caractéristiques de l'écoulement plasma mais, nous pouvons, en relatif, réaliser des comparaisons fiables et riche d'enseignement.

II. 2. 2. Fluctuations et phénomènes transitoires au sein de la torche : Oscillations d'Helmholtz

Nous avons vu précédemment, que l'usure des électrodes engendre une lente dérive des performances de la torche, dont le temps caractéristique est de l'ordre de l'heure. Ensuite, le flux thermique imposé par le jet plasma au substrat entraîne des variations de la température de surface, dont le temps caractéristique, tributaire de la taille de l'impact du jet et de la vitesse de projection, est de l'ordre de la centième de seconde. Enfin, l'instabilité de l'arc soufflé confiné dans le canal de la tuyère – anode, engendre des variations de la longueur de l'arc et, par conséquent de la tension d'arc, sachant que la source est régulée en courant, et donc, des variations d'enthalpie mais aussi de la vitesse, de la température, du flux thermique, etc., dont le temps caractéristique est de l'ordre de la microseconde. Ces fluctuations de tension sont attribuées à la mobilité incessante du pied d'arc qui engendre ainsi, en particulier de part, une variation de la longueur de la colonne d'arc, des sauts de tension positifs ou négatifs, selon que le pied d'arc s'accroche en amont ou en aval, au sein du canal de la tuyère, par rapport à son ancien point d'accroche. Les facteurs influençant ce phénomène sont, principalement, la force de traînée due à l'écoulement des gaz plasmagènes et, la force

magnétostrictive auto induite par le pied d'arc, au niveau de la couche limite de gaz froids. Nous observons alors principalement deux modes de fluctuation caractérisés par la variation de tension subit par la colonne d'arc. En effet, il est depuis longtemps établi qu'il existe deux modes de fluctuation qui sont, pour reprendre la terminologie historique due à Wutzke [102] et par ordre d'amplitude croissante, le mode « take over » et le mode « restrike ». Cependant, ces deux modes ont été identifiés pour un arc non confiné en écoulement parallèle à une plaque plane. Or, dans une torche à plasma, l'écoulement est confiné, et la pression, dans ce cas, ne peut plus être considérée comme stationnaire, au contraire, elle reste couplée à l'enthalpie massique, ou tout du moins, du point de vue de sa valeur moyenne.

Ainsi, J. F. Coudert et V. Rat [138] ont remarqué que les fluctuations de tension ne sont pas seulement affectées par le mode de fluctuation, par exemple, de type claquage / réamorçage, pour un mélange Ar-H₂, mais qu'à celles-ci se superposaient des oscillations relativement régulières dus à la variation de pression dans la « chambre de gaz froid », en amont de l'arc. Celle-ci est comprise entre la bague d'injection des gaz plasmagènes, la cathode et la zone d'arc au sein de l'anode de diamètre d et présentant un canal de longueur L (voir figure II-20). La tuyère se comporte alors comme un résonateur de type Helmholtz où, les variations de pression, en amont de la colonne d'arc, provoquent l'oscillation de celle-ci, avec une amplitude x , fonction du temps.

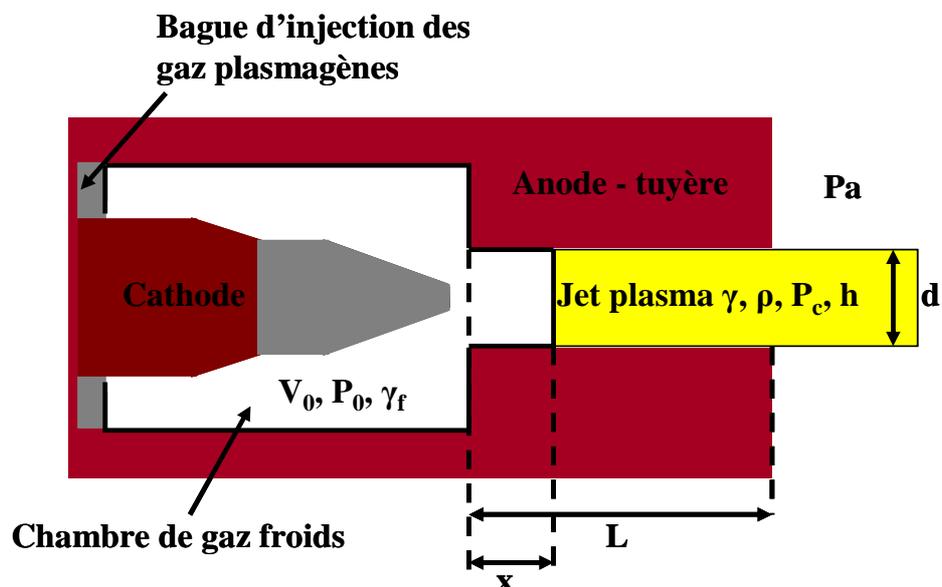


Fig. II-20 : Schéma simplifié des oscillations prenant place au sein d'une torche plasma en fonction de la configuration des électrodes et des propriétés thermophysiques de l'écoulement plasma.

Le volume de la chambre de gaz froids est tel que :

$$V(t) = V_0 + S \cdot x(t) \quad [\text{II.28}]$$

où, $S = \pi \cdot d^2 / 4$ est la section de la tuyère de diamètre d et, V_0 le volume constant défini par la géométrie de la torche.

La colonne d'arc est ainsi « poussée » en aval de la tuyère quand la pression augmente et, aspirée en amont du canal de celle-ci quand la pression diminue. Ainsi, la compression et la détente périodiques des gaz froids, en amont de l'écoulement plasma, agissent sur celui-ci et, les fluctuations de tension suivront les oscillations de pression. Nous avons :

$$f_H = C_r \cdot K_h \cdot \sqrt{\gamma_f \cdot \frac{P_0}{\rho}} \quad [\text{II.29}]$$

où, f_H est la fréquence d'oscillation d'Helmholtz, C_r est le coefficient de correction de Rayleigh, γ_f le coefficient isentropique des gaz froids, P_0 la pression dans la chambre de gaz froid, ρ la masse volumique du plasma et le facteur K_h correspond à l'influence des caractéristiques géométriques de la torche tel que :

$$K_h = \left(\frac{1}{2\pi}\right) \cdot \sqrt{\frac{S}{V_0 \cdot L}} \quad [\text{II.30}]$$

Afin de poursuivre les caractérisations du jet plasma en fonction de la configuration des électrodes et des propriétés thermophysiques découlant des conditions opératoires, il nous faut exprimer la fréquence d'oscillation en fonction de l'enthalpie massique moyenne disponible \bar{h} . Or

$$\bar{h} = \frac{\gamma}{\gamma-1} \cdot \frac{P_c}{\rho} \quad [\text{II.31}]$$

où, P_c est la pression au sein du canal de la tuyère et γ le coefficient isentropique de l'écoulement plasma. En reportant dans l'équation [II.29], nous obtenons :

$$f_h = C_r \cdot K_h \cdot \sqrt{\gamma_f \cdot \frac{(\gamma-1)}{\gamma} \cdot \frac{P_0}{P_c} \cdot \bar{h}} \quad \text{soit} \quad f_h^2 = (C_r \cdot K_h)^2 \cdot \gamma_f \cdot \frac{(\gamma-1)}{\gamma} \cdot \frac{P_0}{P_c} \cdot \bar{h} \quad [\text{II.32}]$$

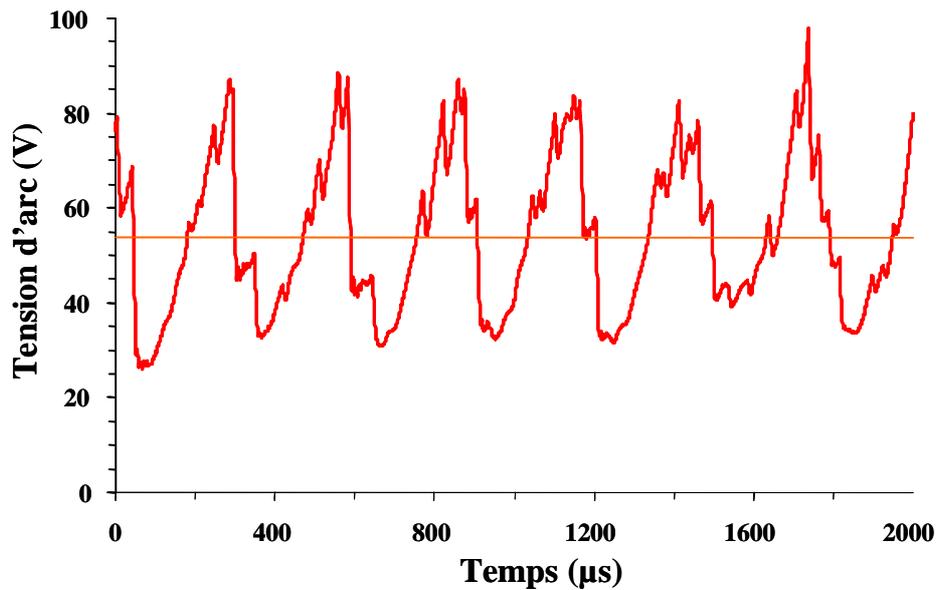


Fig. II-21 : Evolution de la tension d'arc pour un plasma Ar-H₂ 45 / 5 NL.min⁻¹, 300 A, avec observation du mode restrike (petites fluctuations de tension en dent de scie) et des oscillations d'Helmholtz ($f_h \approx 4$ kHz).

Cette dernière équation montre que le carré de la fréquence d'Helmholtz est fonction de l'enthalpie \bar{h} . Nous pouvons ainsi, pour une configuration de torche donnée, déterminer les fluctuations du jet plasma en fonction des propriétés des gaz à travers $(\gamma - 1 / \gamma)$, et des paramètres opératoires utilisés. Des travaux, menés par Coudert et al. ont ainsi confirmé cette hypothèse, montrant une bonne adéquation entre le calcul et la mesure [138].

De plus, cette fréquence d'oscillation d'Helmholtz, semble avoir un impact majeur sur les fluctuations de tension. En effet, nous pouvons observer sur la courbe de la figure II-21, les fluctuations de tension d'un plasma fonctionnant à Ar-H₂ (45 / 5 NL.min⁻¹, 300 A). Le phénomène de restrike correspond alors aux petites variations, en dent de scie, que l'on observe lors des pentes de montée ou de descente de tension. Alors que la fréquence d'oscillation d'Helmholtz définit l'enveloppe global du signal.

Dernièrement, nous voudrions revenir sur le phénomène d'aspiration de suspension au sein de la tuyère, expliquée dans le paragraphe II. 1. 2. par l'écoulement du jet plasma et la présence de recirculations en périphérie de celui-ci. Ici, la remontée de suspension le long des parois du canal de la tuyère peut être attribuée à la variation de pression au sein de la chambre de gaz froid. En effet, lors des chutes de pression, l'arc est « aspiré » en amont de la tuyère et, à ces différents instants, une infime quantité de suspension pourrait elle aussi, être aspirée à l'intérieur de l'anode.

II. 2. 3. Gaz plasmagènes

II. 2. 3. 1. Influence de la nature des gaz

Nous avons vu dans le paragraphe II. 2. 1., consacré à la troche plasma, comment cet outil transfère de l'énergie électrique en énergie thermique et cinétique au gaz. L'étape suivante est donc de transférer ces énergies du gaz aux différents « objets » à traiter que sont les gouttes de suspension, puis les particules solides issues des processus de fragmentation – vaporisation.

Tout d'abord, pour transférer de la quantité de mouvement, il faut que le gaz en ait. Il faut donc qu'il soit dense, i.e., qu'il présente une masse molaire importante : voilà pourquoi on utilise de l'argon ($\approx 40 \text{ g.mol}^{-1}$). Puis, pour que cette quantité de mouvement soit transférée du gaz aux différents « objets », il faut de la viscosité et aussi que le gaz soit animé d'une vitesse élevée : voilà pourquoi il faut avoir une enthalpie massique moyenne, \bar{h} , élevée, ainsi qu'une impulsion, $(\gamma - 1)$ importante qui représente la quantité d'énergie disponible qui sera transféré en énergie cinétique, selon l'expression [II.14], définissant la vitesse moyenne des gaz en sortie de tuyère.

Le même schéma peut être repris pour le transfert thermique, selon lequel il faut de l'enthalpie massique dans le « réservoir » gaz et de l'aptitude à transférer cette énergie, qui requiert de la conductivité thermique, κ , ou du potentiel de conduction, ϕ (voir équation [II.12]).

Ainsi, l'argon, qui est un gaz lourd, est utilisé comme source de quantité de mouvement et présentera une viscosité élevée jusqu'aux environs de 10000 K, température de sa première ionisation.

L'hydrogène est employé pour son potentiel de conduction élevé (voir figure II-12), qui présente un double effet. D'une part, l'ajout d'hydrogène provoque une constriction thermique de l'arc. Cette diminution du rayon provoque une augmentation de la tension d'arc et, par conséquent, de l'enthalpie, de par une augmentation du champ électrique et de la longueur de l'arc. En effet, le développement de la couche limite de gaz froids gainant le plasma ne permet pas à l'arc électrique de s'accrocher en amont de la tuyère. Il s'étire alors jusqu'à ce que l'échauffement des gaz de la couche limite permette le passage du courant. Les amplitudes de la fréquence de claquage augmentent alors, conjointement avec l'augmentation de la longueur de l'arc, suivit par l'accroissement de l'enthalpie. D'autre part, il permet

d'augmenter le transfert thermique du plasma vers les « objets » du fait de sa dissociation vers 3500 K, puis de sa première ionisation vers 10000 K. De plus, il est à noter que l'augmentation du potentiel de conduction par ajout d'hydrogène entraîne une élévation de la vitesse d'éjection des gaz par l'intermédiaire de l'enthalpie (voir équation [II.14]). Par exemple, la vitesse d'écoulement d'un plasma d'argon pur (60 NL.min⁻¹) est d'environ 400 m.s⁻¹ contre 1500 m.s⁻¹ pour une composition Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹.

Enfin, l'ajout d'hélium entraîne une augmentation de la viscosité et de l'impulsion ($\gamma - 1$), de part une température de première ionisation élevée comparé aux deux précédents gaz ($T_{\text{ionisation Ar-He}} \approx 15000 \text{ K} / T_{\text{ionisation Ar-H}_2} \approx 10000 \text{ K}$), ce qui contribue à la stabilisation de l'arc. L'écoulement est alors plus laminaire, et les phénomènes d'engouffrement en périphérie sont moins importants, ce qui permet à l'écoulement de conserver ses propriétés sur une plus grande distance, d'homogénéiser celles-ci au sein du jet (décroissance des gradients radiaux) et, d'augmenter ainsi le transfert d'impulsion aux « objets ». En effet, comme en témoigne le graphique de la figure II-22, qui représente l'évolution de la pression isentropique en fonction de \bar{h} , le coefficient isentropique γ d'un mélange plasmagène à base d'hélium est supérieur aux autres compositions de gaz. Les valeurs de γ , obtenues dans nos conditions de projection, sont comprises entre 1,15 pour un mélange Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹ et, 1,4 pour une composition Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹. La combinaison ternaire quant à elle présente un coefficient isentropique $\gamma \approx 1,3$. L'ajout d'hydrogène semble ainsi diminuer le coefficient isentropique. Par conséquent, nous pouvons supposer qu'à enthalpie équivalente, un mélange Ar-He produira un plasma plus rapide qu'un mélange à base d'hydrogène et, que l'ajout de ce dernier entraînera une diminution de la vitesse de l'écoulement plasma et de la qualité du transfert d'énergie cinétique.

Cette tendance a été confirmée lors d'expériences, réalisées à l'aide d'une torche de configuration différente ($\emptyset = 6 \text{ mm}$, $L = 25 \text{ mm}$), où la quantité d'hydrogène, au sein de l'écoulement plasma, est variable. La figure II-23, montre ainsi la décroissance de la pente, caractérisant la droite $\Delta P \approx f(\dot{m}^2 \cdot \bar{h})$, en fonction de l'augmentation progressive de la proportion d'hydrogène, au sein du mélange plasmagène.

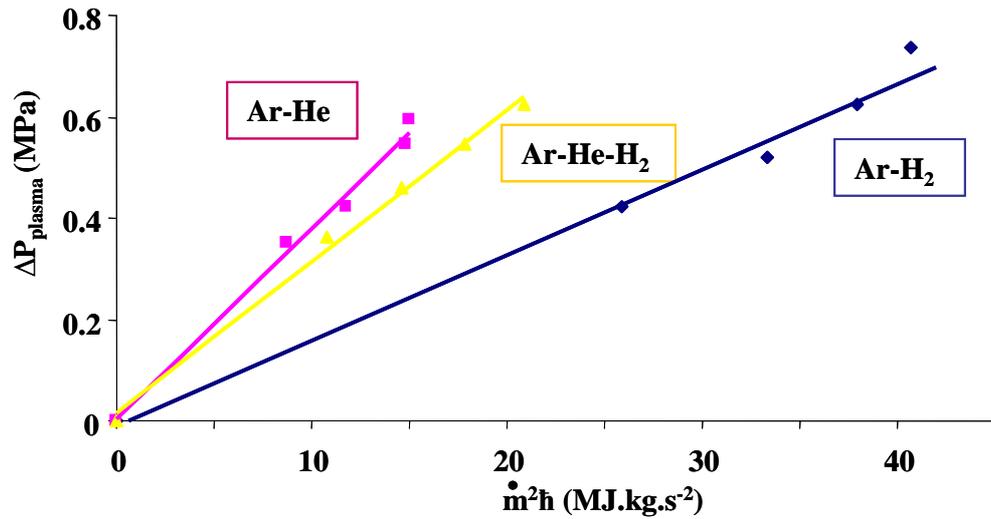


Fig. II-22 : Evolution de la variation de pression au sein de la torche plasma en fonction de la force propulsive $\dot{m}^2 \cdot \bar{h}$ ($\varnothing = 5$ mm, $L = 27$ mm) pour les trois compositions de gaz plasmagènes.

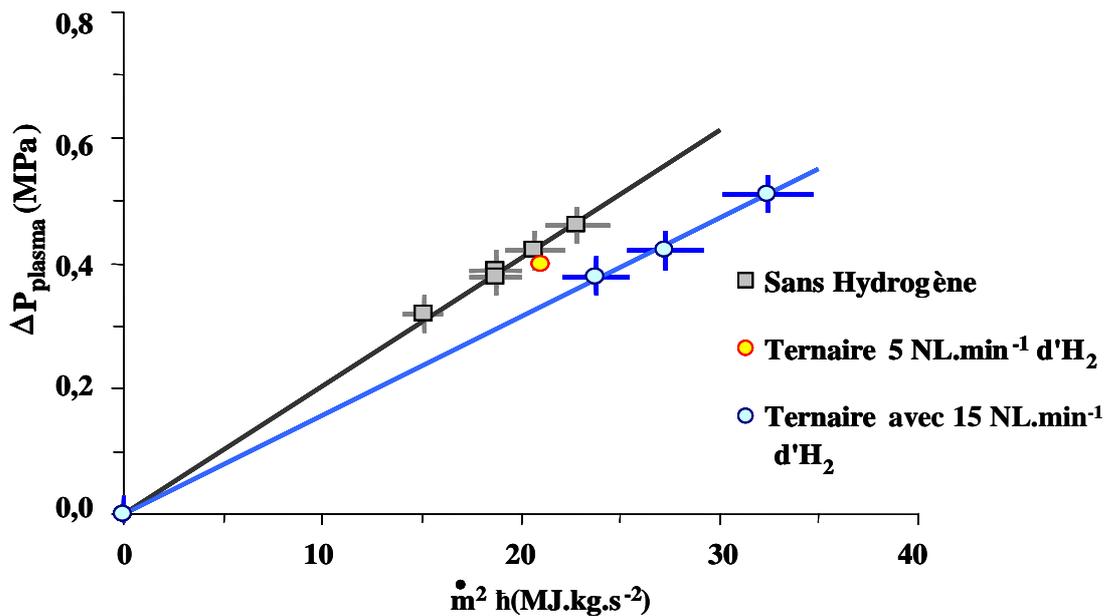


Fig. II-23 : Evolution de la variation de pression au sein de la torche plasma en fonction de la quantité d'hydrogène au sein du mélange de gaz plasmagènes ($\varnothing = 6$ mm, $L = 25$ mm).

II. 2. 3. 2. Choix des mélanges plasmagènes

Les trois compositions retenues pour cette étude, sont définies ci-dessous. Les différentes mesures des caractéristiques statiques, à savoir les paramètres de sorties (U , P_{th} ,

R_{th} , \bar{h}) définissant l'état de fonctionnement de la torche plasma, découlant des paramètres d'entrée (I, nature et débit des gaz plasmagènes) fixés par l'opérateur sont synthétisées dans le tableau II-3. Les fluctuations respectives de leur tension d'arc en fonction du temps sont représentées sur la figure II-24. Elles présentent toutes une fréquence de fluctuation aux environs de 5 kHz (légèrement supérieur pour le mélange ternaire) et, les tensions moyennes mesurées ainsi que l'estimation des variations de tension sont regroupées dans le tableau II-4 :

Tab. II-3 : Mesures des grandeurs moyennes de fonctionnement de la torche plasma pour les trois compositions de gaz plasmagènes (I = 600 A, $\varnothing = 5$ mm).

$\varnothing = 5$ mm	I (A)	\dot{m} (g.s ⁻¹)	U (V)	P _{th} (kW)	R _{th}	\bar{h} (KJ.kg ⁻¹)
Ar-H ₂ 45 / 15	600	1,36	53	12	0,55	14
Ar-He 30 / 30	600	0,98	36	8,5	0,62	13
Ar-He-H ₂ 30 / 30 / 5	600	0,99	44	10,8	0,58	16

- Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹ qui est la composition de référence utilisée au laboratoire pour la projection classique (APS), caractérisée par une enthalpie massique et un potentiel de conduction élevés, comme en témoigne la figure II-12. Néanmoins, il présente un mode de fonctionnement de type « restrike » et, sa tension d'arc se caractérise par des fluctuations de fortes amplitudes : $\Delta V / V \approx 0,7$ (voir figure II-24), entraînant des turbulences importantes et l'augmentation des gradients de propriétés de la périphérie au cœur de l'écoulement. Ceci laisse entrevoir un traitement relativement inhomogène des gouttes de suspension au sein de l'écoulement plasma et, relatif à la fréquence des fluctuations.
- Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, qui permet d'homogénéiser et de conserver, sur une plus grande distance, les propriétés de l'écoulement plasma et, notamment, la vitesse et la viscosité entraînant une fragmentation plus efficace des gouttes de suspension. De plus, il est généralement caractérisé par une faible fluctuation de son pied d'arc (mode « take over ») et présente, dans les conditions de fonctionnement, un $\Delta V / V \approx 0,2$. Ainsi, il devrait permettre un traitement plus homogène des particules et sera pris comme mélange de référence dans cette étude.

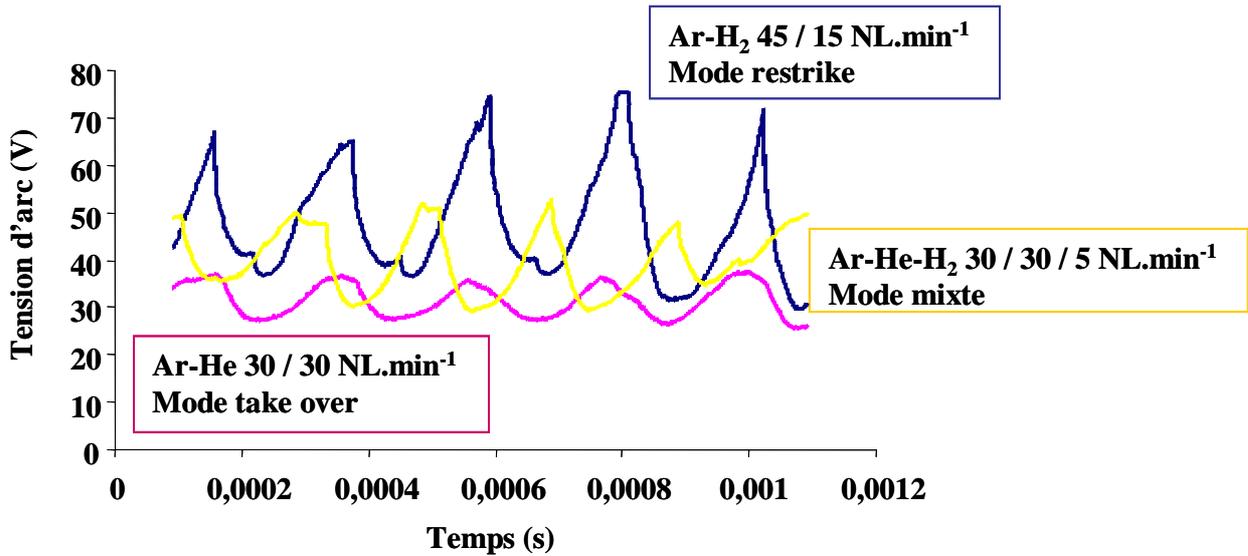


Fig. II-24 : Fluctuations de la tension d’arc pour trois compositions de gaz plasmagènes différentes ($I = 600 \text{ A}$, $\varnothing = 5 \text{ mm}$).

Tab II-4 : Tensions moyennes et variations de tension pour les trois compositions de gaz plasmagènes ($I = 600 \text{ A}$, $\varnothing = 5 \text{ mm}$).

$I = 600 \text{ A}$, $\varnothing = 5 \text{ mm}$	Ar-H ₂ 45 / 15 NL.min ⁻¹	Ar-He 30 / 30 NL.min ⁻¹	Ar-He-H ₂ 30 / 30 / 5 NL.min ⁻¹
V _{moyen}	53	36	44
ΔV	36	8	17
$\Delta V / V$	0,7	0,2	0,4

- Ar-He-H₂ 30 / 30 / 5 NL.min⁻¹, qui a pour intérêt de combiner les propriétés des deux gaz (He et H₂) à savoir une viscosité, une température et une vitesse élevée ainsi qu’un bon transfert énergétique plasma / particules et plasma / substrat. Nous supposons ainsi avoir un meilleur traitement de la suspension (plus efficace et plus homogène). Le mode de fluctuation du plasma ainsi formé présente un $\Delta V / V \approx 0,4$.

Le tableau II-5 synthétise les principales caractéristiques du jet plasma. Dans celui-ci, ΔP_{plasma} découle directement de la mesure de pression sur la ligne d’arrivée des gaz de la torche plasma, \bar{h} est obtenu à partir du bilan thermique et de l’équation [II.5] connaissant U , I , et \dot{m} . γ est déduit de la pente des droites $\Delta P_{\text{plasma}} = f(\dot{m}^2 \cdot \bar{h})$ de la figure II-22.

Tab II-5 : Caractéristiques de l'écoulement plasma pour différentes compositions de gaz plasmagènes ; Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, Ar-He-H₂ 30 / 30 / 5 NL.min⁻¹, Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, pour une tuyère neuve présentant un diamètre de 5 mm, une intensité d'arc évoluant de 300 à 500 A et, DP = 40 mm

Gaz	ΔP_{plasma} (MPa)	\bar{h} (MJ.kg ⁻¹)	γ	\bar{u} (m.s ⁻¹)	ϕ_s (MW.m ⁻²)
Ar-He	0,544	15,4	1,4	2239	12
	0,422	12,2		1774	8,2
	0,327	9,1		1323	5
Ar-He-H ₂	0,545	18,2	1,3	2117	18,8
	0,458	14,9		1733	13,9
	0,362	11		1279	8,8
Ar-H ₂	0,626	20,5	1,15	1879	36,7
	0,532	18		1650	30,2
	0,423	14		1283	20,7

Les vitesses, \bar{u} , de l'écoulement plasma sont calculées à partir de l'équation [II.14], et, enfin, la densité de flux thermique, ϕ_s , a été estimée en fonction de l'enthalpie massique disponible mesurée, \bar{h} , et de corrélations faites avec des mesures de flux antérieurs réalisés, au laboratoire, par Etchart Salas et al. [91]. Pour ces calculs, les valeurs des coefficients $a\phi$ retenus sont celles obtenues à l'aide du graphique de la figure II-12 et regroupé dans le tableau II.1.

II. 3. Caractéristiques de la suspension et du système d'injection

Une fois les principales propriétés de fonctionnement de la torche plasma définies, il faut déterminer les caractéristiques du système d'injection. En effet, l'interaction entre l'écoulement plasma et le jet de suspension est critique pour le devenir des gouttes et, comme nous l'avons vu précédemment, conditionne les différents mécanismes se déroulant en vol

(fragmentation et vaporisation du solvant + fusion et accélération des particules). Il est donc impératif de caractériser le système d'injection.

II. 3. 1. Suspension

II. 3. 1. 1. Préparation

Les suspensions ont été réalisées d'après le protocole suivant :

Première étape, choix du pourcentage massique de poudre à mettre en suspension déterminée par la formule suivante :

$$m(\text{poudre}) / (m(\text{poudre}) + m(\text{solvant})) = X\% \quad [\text{II.33}]$$

avec $m(\text{poudre})$ et $m(\text{solvant})$ masse respective de la poudre et du solvant

Puis, calcul de la quantité de dispersant à ajouter déterminée au préalable par des tests rhéologiques, ou bien, des tests de sédimentation. Soit :

$$m(\text{dispersant}) = Y\% m(\text{poudre}) \quad [\text{II.34}]$$

Les différentes étapes à la préparation de suspension sont alors les suivantes :

- 1- ajout du dispersant
- 2- ajout du solvant
- 3- homogénéisation de la solution (à l'aide d'un agitateur magnétique pendant quelques minutes)
- 4- ajout de la poudre, pas à pas (spatule après spatule) afin de permettre une bonne dispersion des grains dans le solvant
- 5- homogénéisation et passage de la suspension aux ultrasons pendant 5 min.

Il est préférable, pour la réalisation d'un grand volume de suspension, de mettre la quantité totale de poudre en plusieurs étapes et de répéter le passage aux ultrasons pour bien briser les agrégats et disperser la poudre dans le solvant.

II. 3. 1. 2. Choix des différents constituants

Afin de réaliser les suspensions, le choix du solvant s'est porté sur l'éthanol plutôt que sur l'eau, car sa vaporisation consomme moins d'énergie (voir tableau I. 1.). Dans l'éthanol, le dispersant le plus efficace (permettant de stabiliser une quantité maximale de particules) est l'ester phosphorique, le BeycoStat C213, composé à 50% d'un monoester et à 50% d'un diester. Il agit par une combinaison de répulsions électrostatiques et stériques. Les chaînes moléculaires viennent s'adsorber à la surface des particules, développant une charge de surface (répulsion électrostatique) et s'étendant dans le solvant peu polaire (répulsion stérique).

Les poudres utilisées pour menées cette étude sont d'une part, des poudres d'alumine la P152 SB ($d_{50} = 1,3 \mu\text{m}$) et la P172 SB ($d_{50} = 0,4 \mu\text{m}$) (Alcan Saint Jean de Maurienne, France) et, d'autre part, des poudres de zircons, la 002H ($d_{50} = 0,65 \mu\text{m}$) et la 001H ($d_{50} = 0,47 \mu\text{m}$) élaborées par Unitech Ceramic (Doxey road, Stafford, England, ST16 1DZ).

Tab II-6 : Granulométries en nombre des différentes poudres utilisées, une fois mises en suspension, après passage aux ultra sons et, pourcentages massiques de dispersant afin d'obtenir le minimum de viscosité.

Solvant éthanol	Poudres											
	001H			002H			P152 SB			P172 SB		
Granulométrie en nombre (μm)	d0,1	d0,5	d0,9	d0,1	d0,5	d0,9	d0,1	d0,5	d0,9	d0,1	d0,5	d0,9
	0,03	0,05	0,29	0,26	0,39	0,69	0,04	0,52	1,31	0,02	0,06	1,2
% de dispersant BeycoStat C213	2,1%			2%			1%			0,8%		

Ces deux dernières ont déjà fait l'objet d'études au sein du laboratoire dans le but de réaliser des dépôts fins et denses de zircone pour application d'électrolytes de piles à combustibles [91, 98, 101]. Ces recherches avaient été menées sur un banc de projection présentant une cinématique de déplacement en X – Y, différente de la cinématique employée dans cette étude, qui permet un recouvrement total du substrat par translation rotation. Ceci

nous permettra, par la suite, de comparer l'effet de différentes cinématiques de réalisation de dépôts sur la microstructure finale de la couche.

Les poudres présentent toutes une morphologie anguleuse. Il est à noter que la granulométrie des poudres diminue, une fois celles-ci mises suspension (voir tableau II-6). En effet, les petites particules ont naturellement tendance à s'agglomérer augmentant ainsi la dimension des grains observés. Cependant, une fois le mélange réalisé, après agitation et passage aux ultra sons, les agglomérats et les agrégats sont cassés. Nous observons alors des tailles de particules plus fines et plus représentatives de la dimension réelle des grains unitaires. Le granulomètre utilisé pour ces mesures est le Mastersizer 2000 qui possède une gamme de mesure de 0,02 - 2000 μm . Toutes les mesures granulométriques ont ainsi été réalisées par voie humide. La poudre, à analyser, est ainsi, préalablement mis en suspension dans l'éthanol, en suivant le même protocole de réalisation que celui utilisé lors la préparation de suspension avant projection (agitation et passage aux ultra sons), nous permettant ainsi, d'observer une distribution en taille de particules semblable à celle injectée, lors des différentes réalisations de dépôts. Une première mesure est alors effectuée, en ne prenant en compte que le solvant, afin de déterminer le bruit engendré par la diffraction de celui-ci. Puis la suspension de particules solides à étudier est injectée dans la cellule de mesure, qui nous donnera une estimation de la granulométrie de la poudre utilisée.

De plus, de part les effets critiques de la taille des grains et de leur dispersion, la détermination de la granulométrie des poudres, pour le procédé SPS, se fait en nombre et, non pas en volume.

Enfin, le pourcentage optimal de dispersant mis en suspension a été déterminé grâce à différents tests rhéologiques. Pour cela, le rhéomètre à contrainte imposée, modèle CSL100 de Carrimed, présentant une configuration cône - plan, a été utilisé. Ainsi, pour les deux poudres d'alumine, l'évolution de la viscosité apparente de la suspension, μ (Pa.s), en fonction de la contrainte appliquée puis, en fonction du pourcentage de dispersant (voir figure II-25) a été tracée.

L'équation rhéologique d'état d'un fluide relie la déformation γ à la contrainte de cisaillement τ (Pa) tel que :

$$\tau = f\left(\dot{\gamma}\right) \quad [\text{II.35}]$$

avec $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$, la vitesse de déformation ou, gradient de vitesse de cisaillement (s^{-1}).

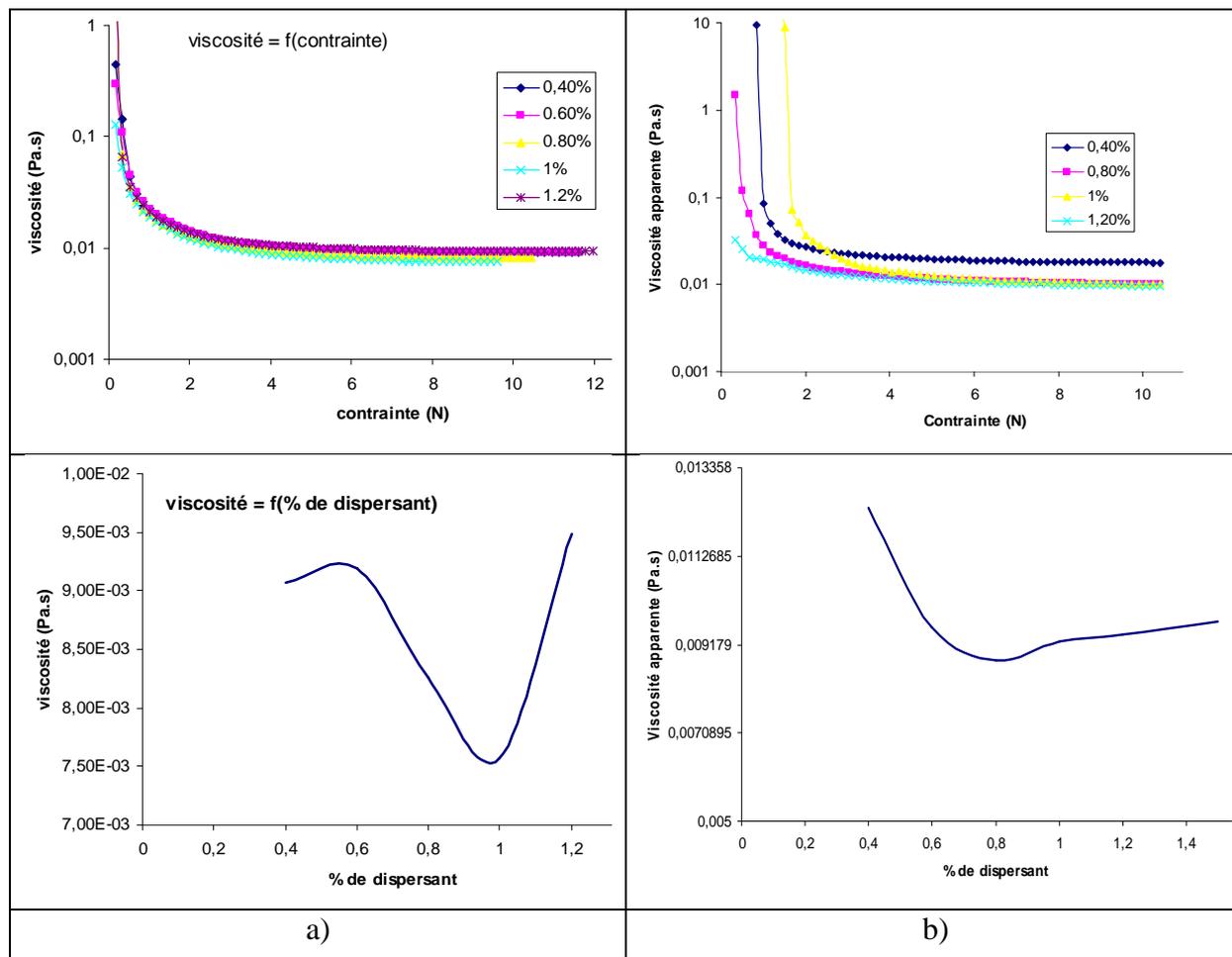


Fig. II-25 : Graphique représentant l'évolution de la viscosité, respectivement, en fonction de la contrainte appliquée et du pourcentage massique de dispersant, pour deux suspensions, l'une composée avec a) la poudre P152 SB et, l'autre, avec b) la P172 SB : détermination du pourcentage massique de dispersant.

La viscosité dynamique ou apparente (η) ($\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$) est le rapport de la contrainte de cisaillement τ (kg.m^{-1}) sur le gradient de vitesse de cisaillement $\left(\dot{\gamma}\right)$ et représente la résistance à l'écoulement d'un fluide.

Afin d'obtenir bonne visualisation des résultats nous avons chargé la suspension à 70% en masse de poudre. Soit, pour 10 mL d'éthanol (7,87 g), 17,5 g d'alumine.

Au final, pour les quatre poudres, le pourcentage massique de dispersant à prélever est compris entre 1 et 2% par rapport à la masse de solide. Les suspensions injectées au sein du jet plasma présenteront un taux de charge compris entre 5 et 20%. L'ensemble de ces résultats est résumé dans le tableau II-6.

II. 3. 2. Caractérisation du système d'injection

La configuration d'injection est critique sur le traitement ultérieur des particules par le jet plasma et, par conséquent, influence grandement les propriétés finales du dépôt. Pour cette raison, le système d'injection doit être caractérisé. Dans ce but, nous avons utilisé l'équation de Bernoulli, corrigée des effets de pertes de charge singulières, au travers du coefficient ξ , dues aux phénomènes de non – continuités (frottement du liquide aux parois, géométrie des canalisations, configuration de l'injecteur..). Nous obtenons alors l'équation ci-dessous :

$$\Delta P = \Delta P_{\text{Bernoulli}} + \text{Pertes de charges singulières} \quad [\text{II.36}]$$

$$\Delta P = 1/2 \cdot \rho \cdot (1 + \xi) \cdot v^2 \quad [\text{II.37}]$$

Cette équation est validée par des mesures (voir figure II-26), et nous permet d'évaluer le coefficient de perte de charge, ξ , qui est une caractéristique de l'injecteur et de la suspension.

Sur la droite de la figure II-26, la vitesse est une vitesse « débitante », obtenue à partir du débit de suspension, mesuré en relevant le volume de suspension recueilli, en sortie d'injecteur (150 μm), dans une éprouvette graduée, pendant un temps, t , fixe et, pour différentes pressions d'injection. Nous avons en effet :

$$D_v = v \cdot S \quad [\text{II.38}]$$

où D_v et S sont respectivement le débit volumique de suspension et la section de l'injecteur tel que $S = \pi \cdot R^2$ avec $R = 75 \mu\text{m}$

Nous remarquons que les différentes vitesses, ainsi évaluées, sont proches de celles mesurées par Etchart-Salas et al. qui avaient utilisé un procédé optique résolu en temps [91]. Cette concordance valide la méthode employée, qui permet de mesurer aisément la vitesse d'injection du jet de suspension, v , à partir du débit volumique, D_v , et de la perte de charge, ξ .

Les différents résultats montrent ainsi que l'ensemble du système d'injection, cuves pressurisée, canaux acheminant la suspension et injecteur en fin de parcours, permet d'obtenir un jet de suspension en sortie de buse avec des vitesses comprises entre 18 et 25 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ et un

débit évoluant de 0,26 à 0,4 g.s⁻¹, soit un débit massique de poudre compris entre 0,0125 et 0,08 g.s⁻¹, selon la pression appliquée en amont et le pourcentage massique de poudre mis en suspension. La perte de charge de notre système a été évaluée à 1,2 pour une suspension présentant une masse volumique allant de 0,8 à 0,9 g.cm⁻³, fonction du taux de charge de la suspension qui varie de 5 à 20%.

Enfin, nous remarquons une modification de la pente de la droite $v^2 = f(\Delta P)$, lorsque nous modifions le taux de charge en suspension. Ceci reflète l'influence de la viscosité, sur la perte de charge, qui varie lorsque nous modifions le pourcentage massique de poudre mis en suspension.

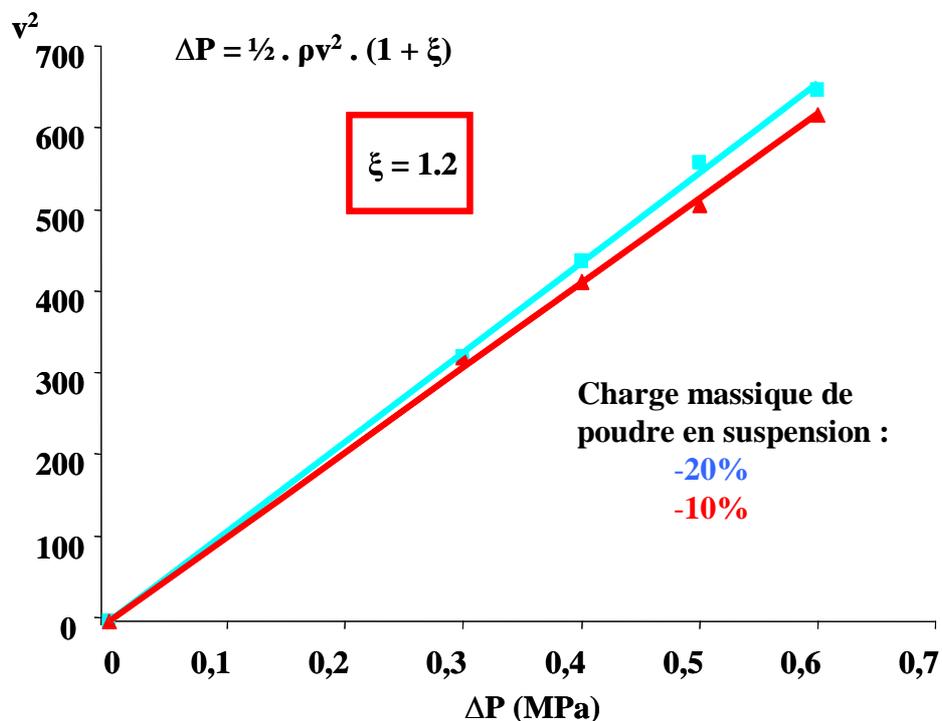


Fig. II-26 : Evolution du carré de la vitesse d'injection en fonction de la différence de pression (poudre P 152 SB, solvant : éthanol). Obtention de la perte de charge du système.

Les différentes caractéristiques d'injection, à savoir, le débit massique de suspension, sa masse volumique, sa vitesse et sa quantité de mouvement, fonction des propriétés du solvant et de la charge massique de poudre, ont été déterminés et sont synthétisés, pour une pression donnée, dans le tableau II-7.

Tab II-7 : Propriétés de la suspension (P152 SB) en sortie d’injecteur, présentant un pourcentage massique compris entre 5 et 20%, pour une pression d’injection de 0,5 MPa.

Taux de charge P152 SB %, (pression d’injection fixée à 0.5 MPa)	Masse volumique ρ (g.cm^{-3})	Débit (g.s^{-1})	Vitesse v (m.s^{-1})	Densité de quantité de mouvement ρv^2 (MPa)
5 - 20	0,81 – 0,9	0,34 – 0,4	22,6 – 23,7	0,4 – 0,5

Il est à noter que la vitesse d’injection est particulièrement sensible à l’injecteur utilisé. En effet, les pertes de charges se produisent principalement au niveau de l’injecteur où, nous modifions « brutalement » la géométrie du canal, acheminant la suspension, ainsi que son diamètre interne (passage de 4000 μm à 150 μm). Lors du changement de la pastille d’injection, il faut donc, en toute rigueur, refaire ce type de mesure afin de redéfinir les caractéristiques du système d’injection car, une modification, même infime du diamètre de l’injecteur, ou de sa forme, entraîne une modification du coefficient de perte de charge et, par conséquent, une évolution des caractéristiques de l’écoulement, comme, par exemple, une variation de la vitesse d’injection ou de la longueur de fragmentation.

Les conditions de bonne injection au sein de l’écoulement plasma sont assurées, d’une part, par le contrôle de la pression au sein des cuves (régulateurs de pression et lecture sur manomètres) et, d’autre part, à l’aide de caméras CDD (Sony XCD-X710CR) équipée de filtres UV / IR (Scheider Krenznach) (obturateur = 250 μs), afin d’observer l’interaction plasma / suspension. L’injection est optimum si la quantité de mouvement apportée par le jet de suspension est supérieur à celui de l’écoulement plasma et si le jet liquide est injecté au centre de celui-ci, i.e., si la fragmentation se déroule au niveau de l’axe du jet. Nous sommes proche de cette configuration d’injection (positionnement de l’injecteur et propriétés du liquide en sortie de tuyère) lorsque, en moyenne, le jet plasma est scindé en deux parties égales, par son interaction avec le jet de suspension et que celle-ci ne le traverse pas littéralement. La figure II-27, montre l’ouverture du jet plasma observée lors de l’injection de la suspension et, présente les paramètres géométriques de positionnement de l’injecteur.

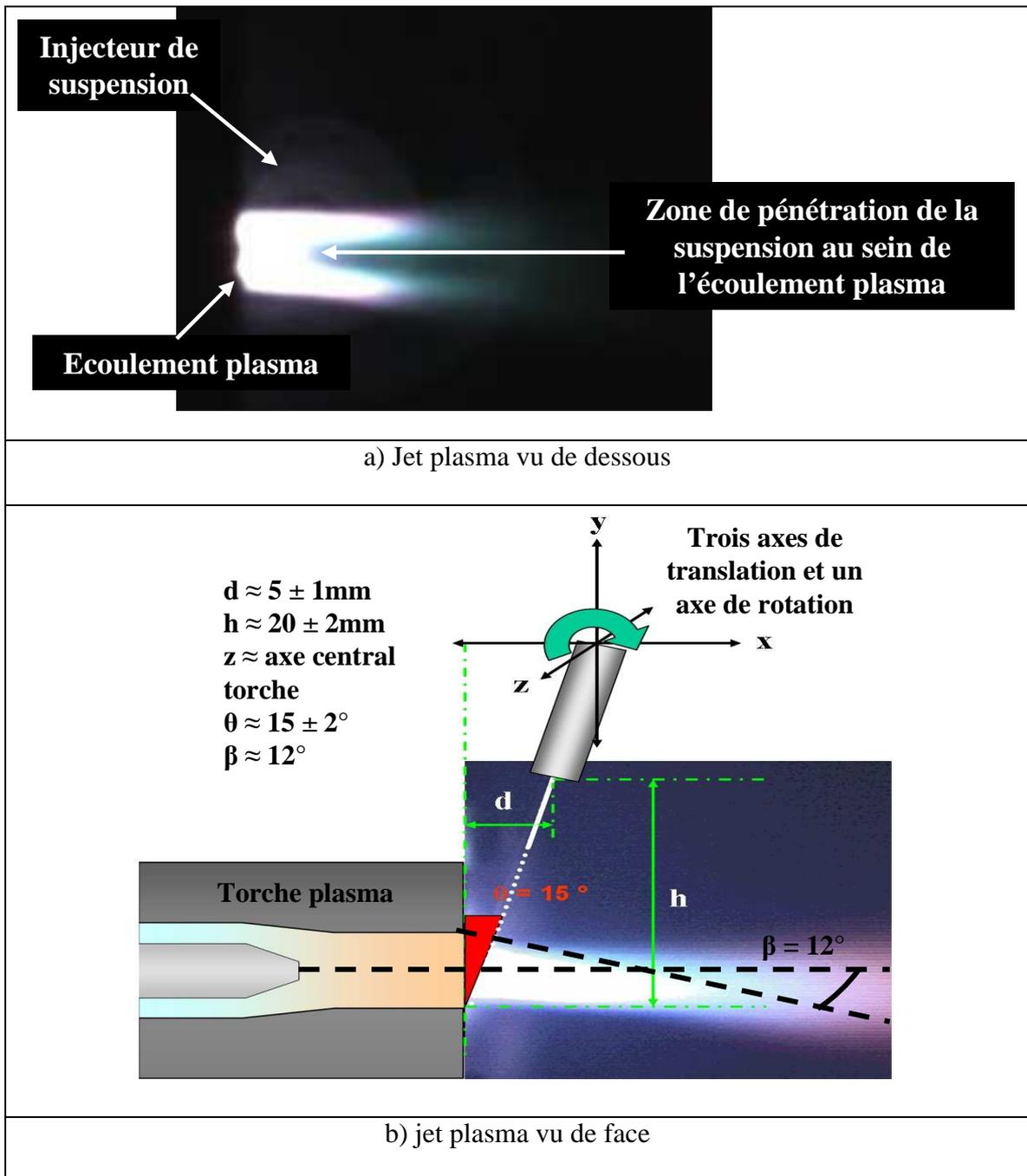


Fig. II-27 : Observation de l'injection de suspension : a) interaction plasma suspension et b) configuration de l'injecteur.

II. 4. Système d'acquisition et de contrôle du procédé

Nous allons synthétiser dans ce chapitre les différents paramètres d'entrées et de sorties qui doivent être fixés ou contrôlés par l'expérimentateur. Puis, nous verrons les moyens de contrôle mis en place, nous permettant de suivre en ligne, grâce au modèle analytique présenté au chapitre II. 2., l'état de fonctionnement du système et, notamment, les conditions de fonctionnement de la torche à plasma.

II. 4. 1. Paramètres entrée / sortie

Le schéma de la figure II-28 synthétise les différents paramètres d'entrée auxquels l'expérimentateur a accès et qu'il peut définir et fixer « comme bon lui semble » et, les paramètres de sortie qu'il doit contrôler afin de caractériser le procédé, de se placer dans les bonnes conditions opératoires et de travailler de manière reproductible. Nous remarquons quatre grandes familles de paramètres :

- Le substrat dont l'expérimentateur choisit la nature, la morphologie, l'état de surface et enfin la température, tous ces paramètres influençant la microstructure et la qualité finale du dépôt.
- L'injection : Tout d'abord caractérisée par le choix de la poudre, nous aurons en effet, différents comportements au sein de la suspension (dispersion, stabilité, viscosité..) puis lors de l'interaction avec l'écoulement plasma (fusion d'une ou plusieurs particules, explosion d'agrégats..) selon leur nature, leur morphologie leur dispersion granulométrique et le pourcentage massique mis en solution. Les propriétés finales de la suspension sont obtenues après mélange de la poudre, du solvant et d'additifs (dispersant, liant, tensio actif..). Selon le choix de ces différents éléments, une tension de surface, une viscosité et une masse volumique seront alors définis. De plus, l'expérimentateur détermine le mode d'injection (interne ou externe), de façon mécanique (injection d'un filet fluide) ou par atomisation (cône de gouttelettes) et fixe la configuration de l'injecteur (distance, angle) où la géométrie de la buse (ou tuyère d'injection) est connue. Puis il fixe la pression d'injection. La suspension sera alors injectée au sein de l'écoulement

plasma, sous la forme de petites gouttelettes ou, d'un jet continu, avec un flux de densité de quantité de mouvement, ρv^2 , propre.

- La torche plasma : en premier lieu, l'expérimentateur détermine le type de torche ainsi que la géométrie et la configuration des électrodes conditionnant les propriétés de l'écoulement plasma produit dans cette enceinte. Par exemple, le diamètre du canal de tuyère influence grandement la vitesse de l'écoulement. Puis, pour une torche donnée, l'expérimentateur choisira la nature, la composition et le débit des gaz plasmagènes ainsi que l'intensité d'arc appliquée entraînant la formation d'un écoulement plasma caractérisé, d'un point de vue statique, par une température, une viscosité, une vitesse, une enthalpie, un flux thermique, etc., et d'un point de vue transitoire par des fluctuations plus ou moins importantes de la tension d'arc et donc de l'énergie disponible.
- Enfin, la cinématique de réalisation de dépôt : tout d'abord, nous pouvons choisir le mode de recouvrement total du substrat, par exemple, en utilisant une cinématique avec un déplacement en X – Y ou, par translation rotation. Puis, le choix de la distance, de la vitesse, de l'angle et du temps de projection, du pas de recouvrement, etc., est déterminant pour la qualité de l'étalement, de l'adhésion et du contact entre les particules collectés, ainsi que pour la thermique de réalisation de dépôt. Par conséquent, la cinématique employée influencera grandement la microstructure et les propriétés finales de la couche.

Une fois ces différents paramètres, concernant la torche de projection thermique, le mode d'injection, la suspension, le substrat et la cinématique de déplacement, fixés, l'expérimentateur doit pouvoir contrôler in situ, i.e., durant l'élaboration de la couche, l'évolution des différents paramètres de sortie. Comme nous l'avons vu précédemment, le contrôle des propriétés de l'écoulement plasma est primordial et doit être surveillé en ligne. De plus, la stabilité et la qualité de l'injection ainsi que, la température du substrat doivent aussi être contrôlées afin d'assurer un traitement optimum des particules.

Dernièrement, nous remarquons que peu de paramètres sont accessibles afin d'ajuster les caractéristiques de notre procédé en cours de tir, en cas de dérive. En effet, nous relevons seulement l'intensité d'arc, la nature et le débit des gaz plasmagènes, la pression d'injection du jet de suspension et, la cinématique, en modifiant, par exemple, la vitesse ou la distance de projection.

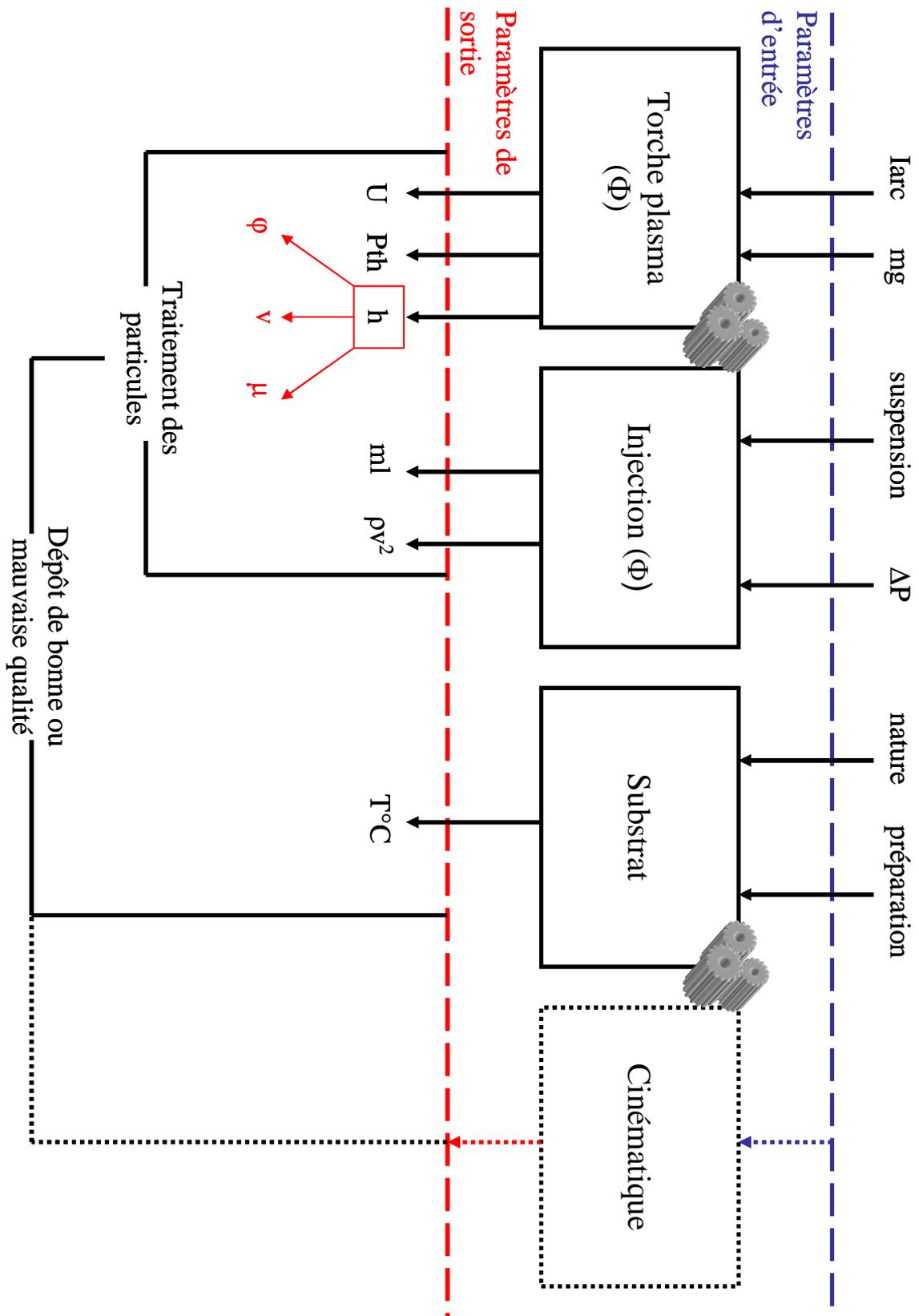


Fig. II-28 : Schéma simplifié des différents paramètres d'entrée et de sortie du procédé SPS conduisant à la formation du dépôt.

II. 4. 2. Moyens de contrôle

Les différents points de mesure et d'observation afin de caractériser notre procédé sont représentés sur le schéma de la figure II-29.

Considérons tout d'abord la torche à plasma. Les grandeurs statiques permettant de la caractériser sont : la tension et l'intensité d'arc, les pertes thermiques au niveau des électrodes, déterminées par un bilan calorimétrique sur le liquide de refroidissement (voir équation [II.39]), le rendement thermique et l'enthalpie massique moyenne. Le système d'acquisition mis en place est le suivant. La capture de donnée se fait par le biais d'un multimètre KEITHLEY 2000 relié à un PC. Les signaux sont lus sur différents canaux. Le temps d'acquisition d'un signal est de 0,25 ms, temps légèrement supérieur à la période du secteur qui est de 0,2 ms. Les mesures et les calculs sont effectués à partir d'un programme Test-Point réalisé au sein du laboratoire. Il nous permet de relever la tension et l'intensité d'arc, le débit massique de gaz plasmagène et la différence de température entre l'entrée et la sortie du liquide de refroidissement. Puis, en effectuant un bilan énergétique au niveau des électrodes, il détermine les paramètres de sortie à savoir ; la puissance thermique délivrée, le rendement thermique, R_{th} , de la torche et enfin, l'enthalpie massique moyenne du jet, \bar{h} , calculée à partir de la relation [II.5].

Les pertes thermiques sont telles que :

$$P_{th} = \dot{m}_{eau} \cdot C_p \cdot \Delta T \quad [II.39]$$

$$\text{où } \Delta T = \Delta T_{\text{mesuré}} - \Delta T_{\text{frottement}} - \Delta T_{\text{joule}} \quad [II.40]$$

avec $\Delta T_{\text{frottement}}$ la dissipation de chaleur par frottement le long des différents câbles d'alimentation et ΔT_{joule} les pertes de chaleur du à l'effet joule lors du passage du courant dans la tresse noyée, définies par la relation suivante :

$$\Delta T_{\text{Joule}} = \frac{R I^2}{\dot{m}_{eau} \cdot C_p} \quad [II.41]$$

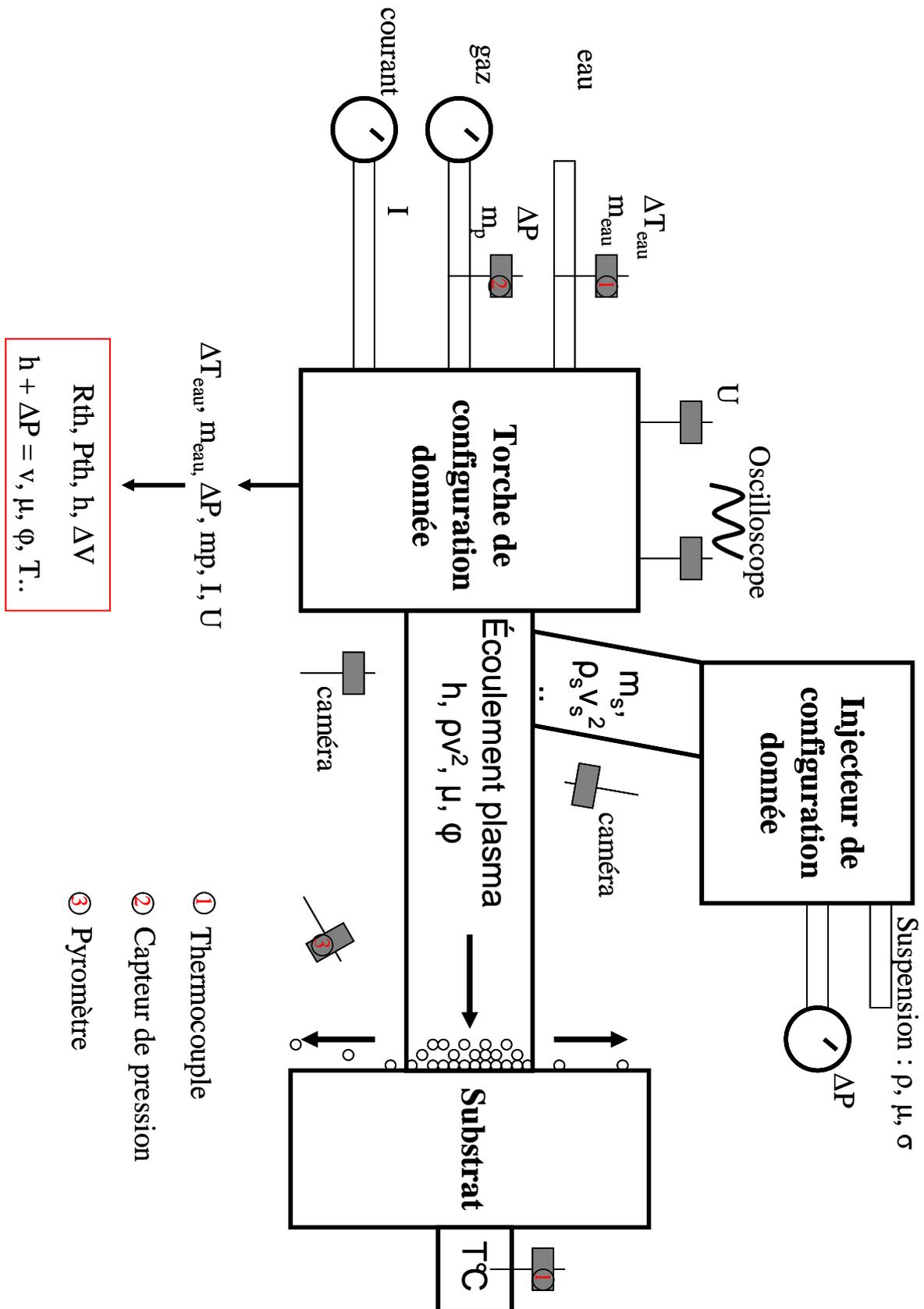


Fig. II-29 : Schéma de principe présentant les différents points de mesure afin de contrôler le procédé SPS en ligne.

Ces différentes grandeurs sont déterminées comme suit :

-la tension d'arc est prélevée directement aux bornes de la torche par un branchement en parallèle. Pour ne pas endommager les circuits de mesures, la tension passe par un pont diviseur diminuant sa valeur 10,6 fois.

-l'intensité du courant d'arc est déterminée à partir de la tension mesurée aux bornes d'un shunt (résistance de $1.10^{-4} \Omega$).

-la différence de température de l'eau entre l'entrée et la sortie du circuit de refroidissement est mesurée à l'aide de deux thermocouples de type J branchés en différentiels. Pour tenir compte des pertes par frottements, une mesure de ΔT à vide (torche éteinte) a été effectuée. On a $\Delta T_{\text{frottement}} = 0,7 \text{ K}$. De plus, pour le calcul des pertes thermiques, nous ne devons pas négliger les pertes par effet joule dues au passage du courant dans les tresses noyées. Le bilan calorimétrique sur les tresses donne une résistance équivalente de $6,8 \text{ m}\Omega$.

-la valeur du débit massique de l'eau est, quant à elle, directement relevée par lecture au niveau d'un rotamètre. Le débit des gaz plasmagènes est variable et, il est obtenu par réglage d'un régulateur de débit Alphagaz, avec lecture digitale.

De plus, ce système permet de relever la température de l'échantillon durant la phase de préchauffage et pendant la réalisation du dépôt grâce à un pyromètre infrarouge ; le Mini RT 100 – 600 : réponse spectrale 8 – 14, intervalle de température 0 – 600°C, résolution optique $D / 10$, où D est la distance pyromètre – cible, émissivité de 0,1 à 1, réglée à 0,8 dans notre étude et, temps de réponse minimum (à 95% de l'échelle) 150 ms.

Afin de déterminer la variation de pression au sein de la torche plasma nous avons utilisé un capteur de pression, modèle PAA 33X, distribué par Keller, branché sur la ligne d'arrivée des gaz plasmagènes. La mesure de ΔP_{plasma} est obtenue en mesurant la pression pour différents débits de gaz plasmagènes et diamètres de tuyère, sans générer l'arc électrique et, par mesure direct en cours de projection. Cette mesure simple et rapide permet de s'assurer du bon état de fonctionnement de la torche de projection thermique. En effet, cette pression est directement liée aux caractéristiques du jet plasma comme l'enthalpie, la vitesse ou encore le flux thermique et, la moindre variation de l'un entraîne une modification de l'autre.

De plus, un oscilloscope branché en continue aux bornes de la torche, nous informe sur les caractéristiques transitoires du jet plasma, i.e., sur les fluctuations de la tension d'arc, nous donnant ainsi la fréquence d'oscillation et, la différence entre la valeur du niveau haut et du niveau bas de la tension instantanée.

Enfin, comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la bonne condition d'injection du jet de suspension au sein de l'écoulement plasma est assurée par deux caméras CDD, modèle XCD – X710CR, distribué par Sony, équipées d'un filtre IR / UV (Schneider Krenznach), l'une placée horizontalement et l'autre verticalement, toutes deux perpendiculaires à l'axe du jet plasma, permettent l'observation de l'interaction de ces deux fluides.

L'ensemble de ces mesures est indispensable afin de contrôler les paramètres expérimentaux entre différentes manipulations, d'assurer la reproductibilité des conditions de projection, facilitant ainsi, la comparaison des résultats et, la compréhension des phénomènes impliqués et des mécanismes conduisant à l'élaboration de couches aux propriétés définies. De plus, de par ces différentes mesures, nous allons pouvoir, comme vu précédemment, décrire le fonctionnement en ligne de notre torche plasma en raisonnant par rapport à l'enthalpie massique disponible. De celle-ci découlera, en effet, les principaux paramètres thermiques et cinétiques de notre écoulement plasma.

II. 5. Réalisation de cordons

II. 5. 1. Définition

Au sein de l'écoulement plasma, le jet de suspension subit différents traitements, libérant les particules solides qui acquerront différentes vitesses et températures, suivant le lieu où se déroule la fragmentation, leur taille et leur parcours dans le jet plasma. Par conséquent, les grains présenteront une histoire thermique et cinétique différentes et, impacteront en différents points et sous différents états, à la surface du substrat. La superposition successive de ces lamelles, plus ou moins bien étalées, conduit à l'élaboration de la couche. La qualité du contact, entre les lamelles fondues et le substrat et, interspats conditionnent la microstructure et les propriétés thermophysiques du revêtement ainsi réalisé [139, 140].

Le cordon est défini comme la collecte de particules réalisée suivant une même ligne de l'échantillon pour une ou plusieurs passes. Leur recouvrement successif et entrelacement conduiront à l'élaboration du dépôt final. D'un point de vue statique ou géométrique, il peut

être considéré comme une unité et par l'addition de plusieurs cordons nous obtenons alors le dépôt. Il influence ainsi grandement la microstructure et les propriétés de la couche et, permet de définir le pas de recouvrement, i.e., le déplacement latéral optimal afin d'assurer une épaisseur et une microstructure de dépôt homogènes sur toute la surface à recouvrir. Le pas (Δ), qui correspond donc au pas de l'hélice obtenu en combinant les deux mouvements de translation et de rotation est donné par la relation suivante :

$$\Delta = 2\pi R \cdot \left(\frac{v_t}{v_r}\right) \quad [\text{II.42}]$$

où v_t et v_r ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) sont respectivement la vitesse de translation et la vitesse linéaire de rotation du porte échantillon et R son rayon. Ainsi, le taux de recouvrement est déterminé par la largeur du cordon et le pas séparant deux cordons successifs.

Les caractéristiques géométriques du cordon dépendent principalement de la dispersion, α , et de la déviation du cône de particules par rapport à l'axe d'injection (qui résultent des conditions de fonctionnement de la torche plasma et des paramètres d'injection), décrit par l'offset, h , qui est définie comme le décalage qui existe entre l'axe central de la torche (confondu avec l'axe d'injection) et le centre de masse du cordon déposé (voir figure II-30). Elles dépendent aussi, tout particulièrement, de la vitesse relative entre la torche et le substrat et, de l'état des particules au moment de l'impact.

La description du cordon se fait d'une part, à l'échelle microscopique en évaluant la rugosité de surface (caractérisant l'étalement et la cohésion entre les particules étalées) et, d'autre part, à l'échelle macroscopique afin de déterminer le profil du matériau déposé, qui est fonction des imperfections et de la géométrie du substrat mais aussi, de la superposition des cordons. Le profil du cordon, en projection thermique classique, est couramment assimilé à une distribution gaussienne permettant, par la suite, de décrire aisément les différents facteurs formes, comme l'épaisseur, la largeur à mi hauteur, l'aire, etc., caractérisant la morphologie du matériau déposé.

L'étude géométrique et microstructurale, de couches réalisées par projection plasma, peut ainsi s'effectuer lors de différentes étapes de la construction du dépôt : en premier lieu, détermination de la morphologie et des caractéristiques des lamelles étalées (nombre de Sommerfield, degré d'étalement...) puis, investigation portant sur les caractéristiques du

cordon (morphologie et microstructure), et enfin, observation de la géométrie et de l'architecture finale du dépôt, découlant de la superposition de plusieurs cordons.

Nous allons nous intéresser dans cette étude à l'influence des paramètres cinématiques et géométriques (distance et vitesse de projection, angle d'injection, nombre de passes..) couplés aux paramètres opératoires, i.e., aux caractéristiques du plasma (gaz plasmagènes, diamètre de tuyère, intensité d'arc) et de l'injection (vitesse d'injection, taux de charge de la suspension) sur les propriétés finales des cordons. Ceux-ci seront alors, décrits selon leur aspect général (profil et rugosité) puis, en fonction de leur architecture (microstructure en coupe et de surface), reliés aux paramètres expérimentaux fixés en amont. Enfin, une fois les cordons bien définis nous les comparerons avec les dépôts massifs obtenus dans les mêmes conditions de projection, auxquelles il faut ajouter un déplacement en translation (définition du pas de recouvrement) pour un recouvrement total du substrat.

II. 5. 2. Protocole expérimental d'étude de cordons

Le protocole expérimental de réalisation de cordons peut être décrit par le schéma de la figure II-30. Il consiste à projeter le matériau suivant une seule et même ligne localisée à la surface du substrat. Dans notre étude, la torche est fixe, face au porte échantillons, située à une distance, DP (Distance de Projection), de la sortie de tuyère. Celui-ci ne subit qu'un mouvement de rotation, définie par une vitesse linéaire de passage, VP (Vitesse de Projection). Nous assistons ainsi, passe après passe, à la construction du cordon. La géométrie de celui-ci sera étudiée à l'échelle macroscopique (profil du cordon) et microscopique (rugosité de surface) à l'aide d'un profilomètre à pointe diamant, le Dektak IIA (Sloan Technology, Santa Barbara, USA). Pour cela, 10 mesures aléatoires sont réalisées sur chaque échantillon. Puis, après ajustement, i.e., en éliminant les deux valeurs les plus éloignées, les mesures sont moyennées. La microstructure sera, quant à elle, étudiée par analyse et observation de clichés obtenus à l'aide du Microscope Electronique à Balayage, MEB Philips XL 30 (Koninklijke Philips Electronics N.V., Eindhoven, Pays Bas).

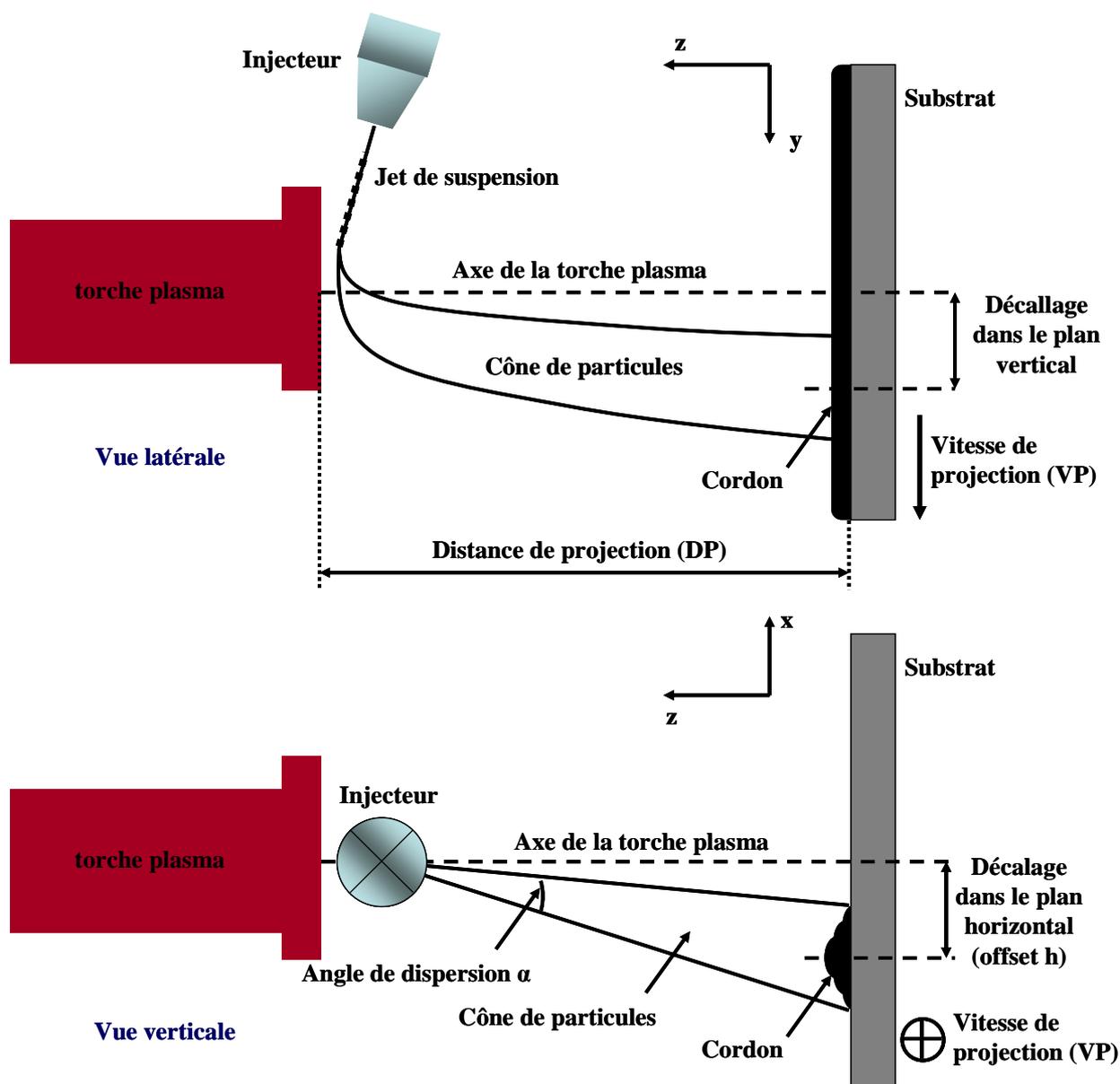


Fig. II-30 : Schéma du protocole expérimental d'élaboration de cordons.

Les cordons sont réalisés sur des plaques ($120 \times 50 \times 5$ mm) en acier inoxydable (316L), pré-poli à l'aide de papiers abrasifs de type SiC (Bulher) et poli en utilisant des suspensions de diamants, nous permettant d'obtenir des rugosité moyenne de surface comprises entre $0,06$ et $0,2 \mu\text{m}$. Puis les échantillons sont dégraissés par immersion dans un bain d'acétone sous ultrasons. Enfin, avant la projection de la suspension, ceux-ci sont préchauffés aux alentours de 250°C , par exposition face à l'écoulement plasma avec une cinématique identique à celle utilisée pour la construction des cordons.

II. 5. 3. Caractérisation des cordons : mesures

II. 5. 3. 1. Mesures macroscopiques : profil du cordon

Le profil typique des cordons relevé, à l'aide du profilomètre Dektak IIA, est représenté sur la figure II-31. Il est aisément assimilé à une distribution gaussienne, avec un facteur de corrélation compris entre 0,95 et 0,99. La fonction de densité de probabilité associée est tel que :

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad [\text{II.43}]$$

où σ , σ^2 et μ représentent respectivement l'écart type, la variance et l'espérance de la fonction de distribution.

Cette fonction de distribution est le résultat cumulé d'un grand nombre aléatoire d'évènements discrets locaux correspondant à l'impact, l'étalement, la solidification et la superposition des particules. Elle représente donc la densité de probabilité locale d'impact des particules, en différents points de la surface du substrat

Nous pouvons alors caractériser l'évolution des profils obtenus grâce à des grandeurs statistiques, définissant les facteurs de taille et de forme de notre distribution gaussienne (voir figure II-32).

Soit $z(x)$, la hauteur atteinte localement (en fonction de x) par l'accumulation et la superposition des splats (hauteur du matériau déposé), alors l'aire de la section A est telle que :

$$A = \int_0^L z \cdot dx \quad [\text{II.44}]$$

et

$$p(x) = \frac{z(x)}{A} \quad [\text{II.45}]$$

Cette valeur de l'aire est intéressante car elle est directement liée à la quantité de particules déposées et accumulées à la surface du substrat. Elle est donc représentative du rendement de dépôt.

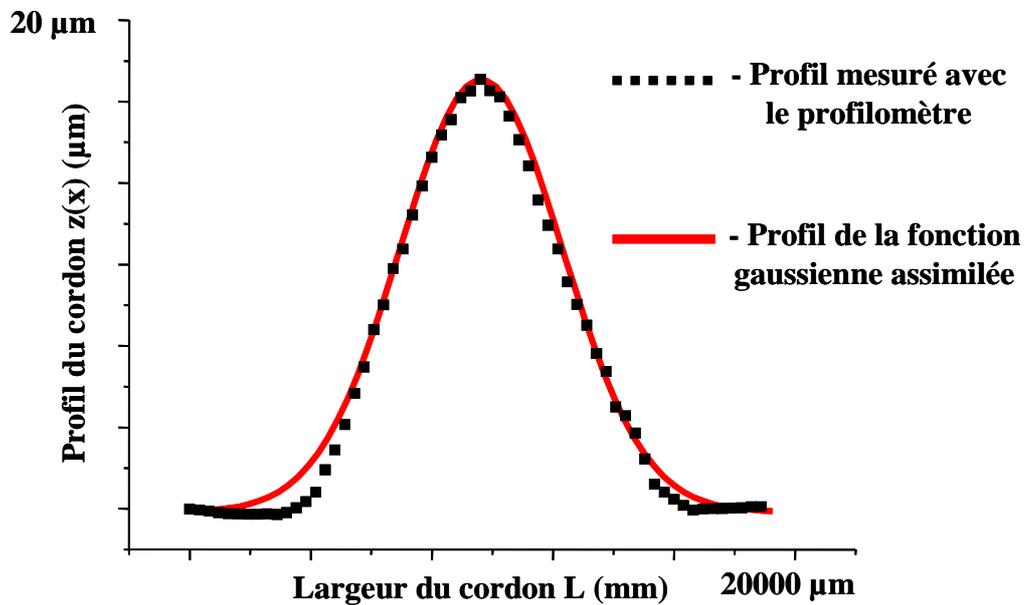


Fig. II-31 : Profil typique de cordon relevé à l'aide du profilomètre (Dektak IIA) et fittage gaussien de la mesure.

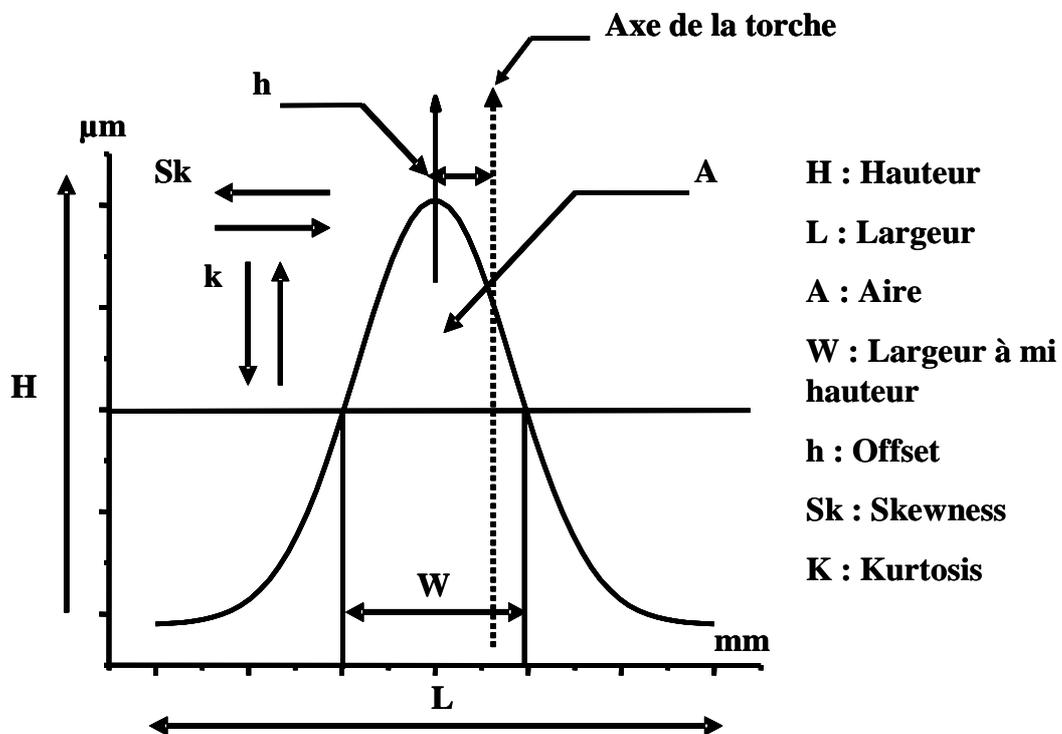


Fig. II-32 : Schéma descriptif des différents facteurs formes décrivant le profil gaussien.

Posons L (mm), la largeur de la base de notre cordon et H (μm) sa hauteur culminante, i.e., z_{max} , correspondant au centre de masse du matériau déposé. En première approximation, nous remarquons que trois ordres de grandeur séparent ces deux valeurs : l'épaisseur du matériau déposé n'atteint que quelques dizaines de micromètres alors que sa base est de quelques dizaines de millimètres. Ceci est en corrélation avec la taille des particules solides projetées, présentant de très faibles diamètres, typiquement inférieurs au micron. La largeur du cordon nous permet aussi de déterminer l'angle de dispersion du cône de particules, qui est défini tel que :

$$\tan \alpha = L / DP \quad [\text{II.46}]$$

où DP est la distance de projection, i.e., la distance séparant la sortie de tuyère de la surface du substrat.

La position en x du centre de gravité de la section A est définie par :

$$\mu = \int_0^L x.p(x).dx \quad [\text{II.47}]$$

L'écart type, σ , présente des valeurs positives et nous informe sur la dispersion du profil autour de la valeur moyenne. Il peut être défini par la relation suivante :

$$\sigma = \sqrt{\int_0^L (x - \mu)^2 p(x).dx} \quad [\text{II.48}]$$

Soit W (mm), la largeur à mi hauteur du profil, qui est aussi une caractéristique pertinente car elle permet de définir le pas de recouvrement (Δ). En effet, on a : $\Delta = W$ et

$$W = 2\sigma.2\sqrt{\ln 2} \quad [\text{II.49}]$$

Nous pouvons alors définir les différents moments centrés décrivant la fonction de distribution. La variance σ^2 représente ainsi le moment centré d'ordre deux et caractérise la dispersion de la fonction de distribution. Plus la variance est élevée est plus le profil est étalé. Sa valeur est définie par la relation suivante :

$$\sigma^2 = \int_0^L (x - \mu)^2 \cdot p(x) \cdot d(x) \quad [\text{II.50}]$$

Enfin, nous pouvons définir le facteur skewness, Sk (-), et le facteur kurtosis, K(-), qui représentent respectivement le troisième et quatrième moment centré de la densité de probabilité de distribution de la fonction p(x) tel que :

$$Sk = \frac{1}{\sigma^3} \int_0^L (x - \mu)^3 \cdot p(x) \cdot d(x) \quad [\text{II.51}]$$

$$K = \frac{1}{\sigma^4} \int_0^L (x - \mu)^4 \cdot p(x) \cdot d(x) \quad [\text{II.52}]$$

Le skewness du profil nous informe sur la symétrie de la fonction de distribution. En première approximation, selon la valeur que prendra le facteur Sk nous observerons une dissymétrie vers les faibles valeurs de x ($Sk < 0$) ou vers les fortes valeurs de x ($Sk > 0$). Quand $Sk \approx 0$ le profil de distribution z(x) se rapproche d'une fonction gaussienne parfaite.

Le kurtosis, lui, est le facteur forme du profil et peut être défini comme le degré ou le coefficient d'aplatissement de la fonction de distribution. Un profil aplati correspondra à des faibles valeurs de K, contrairement à un profil se rapprochant d'un pique de distribution pour lequel nous obtiendrons de fortes valeurs de K.

En dernier lieu, nous pouvons définir l'offset h (mm), qui correspond, comme nous l'avons vu (voir figure II-30), à la déviation du cône de particules par rapport à l'axe de projection. En effet, lors de la projection thermique de matériaux, il existe une divergence notable, fonction des paramètres d'injection et de la distance de tir, entre l'axe central de la torche (lieu d'injection de la poudre ou dans notre cas de la suspension) et le centre de masse du matériau ainsi déposé. Ce facteur n'est pas préjudiciable dans notre cas d'étude, mais devient très important lors du passage à la réalisation de couches industrielles, sur des pièces de grandes surface ou de géométrie complexe. En effet, ce décalage est à prendre en compte afin d'obtenir les paramètres cinématiques optimums d'élaboration de dépôts.

La plupart de ces paramètres ont été évalués à l'aide du logiciel Origin, suivant un seul et même protocole. Ceci nous a permis de déterminer les caractéristiques géométriques des cordons et de pouvoir comparer aisément les différents résultats.

II. 5. 3. 2. Mesures microscopiques : état de surface

Afin de caractériser la topologie de surface des cordons, nous avons mesuré, à l'aide du rugosimètre, deux grandeurs Ra et Rz, représentées sur la figure II-33. Les différentes mesures ont été réalisées sur une longueur de 8 mm avec un cut - off de 4 mm. Cette technique d'analyse est décrite dans la norme ISO 4287.

Ra (μm), ou écart moyen de rugosité, est défini comme l'intégrale de la valeur absolue du profil de rugosité sur la longueur d'évaluation, l. Elle correspond donc à la moyenne arithmétique de toutes les ordonnées du profil sur la longueur considérée. Elle a la dimension d'une longueur.

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |z(x)| dx \quad [\text{II.53}]$$

Rz (μm), ou hauteur moyenne du profil, représente la moyenne arithmétique des amplitudes entre les hauteurs de saillie et les profondeurs de creux, du profil, sur la longueur d'évaluation. Nous avons ainsi les hauteurs individuels de profil Rzi, qui représentent la somme de la plus grande des hauteurs des saillies et de la plus grande des profondeurs de creux du profil, au sein de la longueur de base, l_b . Rz est alors, la moyenne arithmétique des valeurs individuelles Rzi, sur l'ensemble de la longueur d'évaluation, l.

$$Rz = \frac{1}{n} (Rz_1 + Rz_2 + \dots + Rz_n) \quad [\text{II.54}]$$

En effet, la rugosité moyenne Ra seule n'est pas un paramètre suffisant afin de définir correctement l'état de surface. Ainsi, des surfaces possédant le même Ra peuvent présenter une topologie radicalement différente. L'ajout du paramètre Rz permet de mieux décrire le relief réel de la surface, en estimant la différence entre les creux et les saillies.

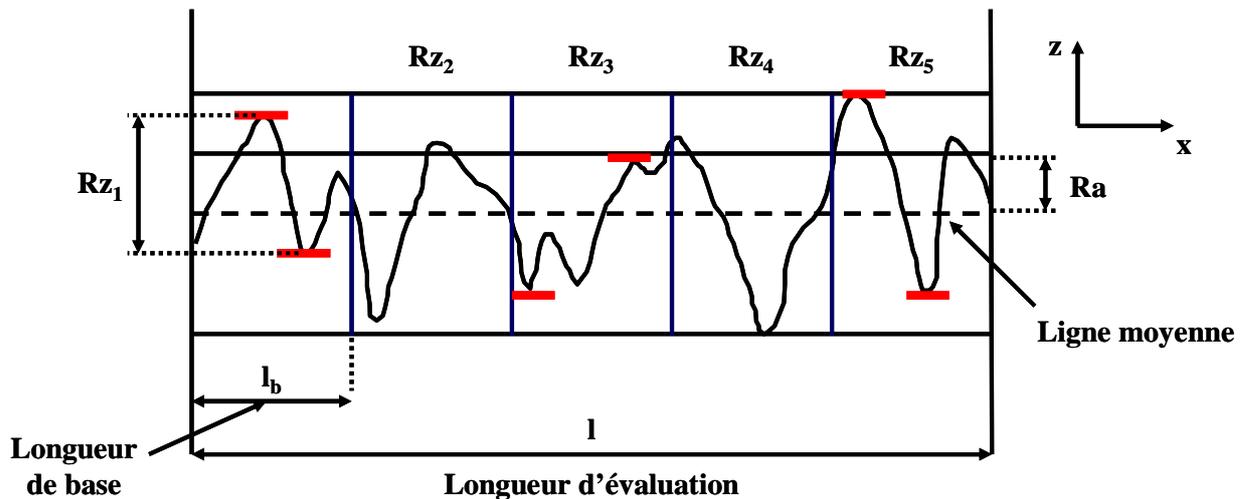


Fig. II-33 : Schéma représentant les différents éléments du profil de surface relevés dans notre étude.

II. 6. Techniques de caractérisations consacrées aux dépôts

II. 6. 1. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions entre les électrons et la matière. Le principe est le suivant. Un filament de tungstène est chauffé à une température suffisamment élevée pour qu'une certaine quantité d'électrons acquière l'énergie suffisante pour franchir le mur de potentiel qui les maintient dans le solide. Ejectés de la matière, les électrons se retrouvent dans le vide où, ils sont accélérés par un champ électrique E. Il se forme alors un faisceau d'électrons monocinétiques, mis en forme par une succession de lentilles électromagnétiques. Il « bombarde » la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet un large spectre de particules ou de rayonnements et, en particulier des électrons secondaires et rétrodiffusés. Différents détecteurs permettent d'analyser les électrons et faisceaux émis et, de reconstruire une image de la surface étudiée.

L'appareil utilisé, pour réaliser ces observations, est le microscope Philips XL 30 (Koninklijke Philips Electronics N.V., Eindhoven, Pays Bas), couplé à une sonde d'analyse

X à dispersion en énergie (EDS), de type EDAX 9100/60. Il permet d'identifier trois types d'interactions électrons / matière :

- Les électrons secondaires (Secondary Electron : S.E.), éjectés de l'échantillon, proviennent de l'interaction entre les électrons du faisceau incident et les électrons des couches électroniques des atomes du matériau étudié. La quantité d'électrons émise est fonction de la topographie de surface de l'échantillon et, plus faiblement, de sa composition.
- Les électrons rétrodiffusés (Back Scattering Electron : B.S.E.) sont des électrons issus du faisceau incident et, résultent de leur interaction avec le noyau et le nuage électronique des atomes de l'échantillon. Ces électrons sont ainsi sensibles au numéro atomique des éléments constituant le matériau analysé. On obtient alors une image par contraste chimique nous renseignant sur l'homogénéité ou au contraire sur la variation de la composition de l'échantillon.
- L'analyse spectrométrique par dispersion d'énergie des rayons X (EDS) nous permet d'effectuer une analyse chimique élémentaire. En effet, l'impact d'un électron de haute énergie peut ioniser un atome au niveau d'une couche interne. Puis la transition électronique vers un état de plus basse énergie est accompagnée par l'émission d'un faisceau de rayons X qui après détection et analyse, nous permet de connaître localement les éléments chimiques composant l'objet observé.

Cette technique étant basée sur l'interaction électrons / matière, l'échantillon doit conduire, tout du moins, superficiellement l'électricité, afin d'éviter la formation de charges électriques en surface (électricité statique), qui perturberaient les émissions électroniques déformant ainsi l'image. Pour éviter cet artefact, les matériaux isolants sont, préalablement, métallisés afin de rendre leur surface conductrice.

II. 6. 2. Interférométrie en lumière blanche

La microscopie interférométrique permet d'obtenir une cartographie 3D d'un échantillon avec une haute résolution verticale. La résolution spatiale est le plus souvent limitée à quelques centaines de microns (lumière visible). Les franges d'interférences

résultant de la combinaison des faisceaux réfléchis sur le miroir interne de l'interféromètre (de type Michelson) et sur la surface de l'échantillon sont enregistrées par une caméra CCD et numérisées. Les interférogrammes sont enregistrés à intervalles réguliers lors du déplacement vertical de l'échantillon et, le signal pour chaque pixel, en fonction de z , est analysé pour déterminer le maximum de l'enveloppe correspondant à la frange centrale. Différentes techniques de traitement du signal permettent alors d'obtenir des profils 3D de géométries qui peuvent être complexes, étant donné que le traitement est indépendant pour chaque pixel. L'appareil utilisé expérimentalement est le Microsurf 3D de Fogale Nanotech et le programme employé pour traiter les différents signaux est Mountain.

II. 6. 3. Tribomètre

Les essais tribologiques ont été réalisés à l'aide d'un tribomètre bille sur disque distribué par CSM Instruments (Lausanne, Suisse). Le principe de la mesure consiste à faire frotter une bille sur la surface d'un échantillon mis en rotation. Cette bille est montée à l'extrémité d'un cantilever relié à un capteur, qui détecte la déflexion de celui-ci, due au frottement de la bille en contact avec le dépôt. Les différents paramètres à fixer par l'expérimentateur afin de caractériser la surface de l'échantillon avec le tribomètre bille sur disque sont les suivant :

- le matériau du frottant, choisi selon la nature d'échantillon à tester
- la charge à laquelle est soumis le contact bille-échantillon
- la vitesse de rotation de l'échantillon, le rayon de la piste de frottement et la longueur du test
- l'état de surface de l'échantillon
- les conditions d'essai : frottement à sec ou lubrifié, avec ou sans évacuation du troisième corps.

Dans notre cas, les essais ont été réalisés en mode sec, avec évacuation continue du troisième corps à l'aide d'un jet d'air soufflé, situé avant le point de contact. La bille, fixée à l'extrémité du bras de levier, est une bille d'alumine de 6 mm de diamètre et, la force appliquée à l'échantillon est de 2 N. La vitesse de défilement est de $0,1 \text{ m.s}^{-1}$, la distance de

parcours est de 1500 m et le rayon de piste est de 10 mm. La surface des dépôts a été polie et, ils présentent une rugosité moyenne d'environ un micron.

II. 6. 4. Diffraction des Rayons X (DRX)

L'appareil de diffraction des rayons X, employé pour notre étude, est le diffractomètre Siemens D5000 Kristalloflex (Münich, Allemagne), en configuration Bragg - Brentano. Dans ce type de diffractomètre, un faisceau monochromatique de rayons X, de longueur d'onde λ , irradie l'échantillon polycristallin à caractériser et, le signal diffracté est analysé au moyen d'un compteur à scintillations, recueillant l'intensité du signal diffracté pour chaque angle d'incidence. Ainsi, pour une famille de plans réticulaires quelconques, à condition que la distance interréticulaire correspondante, d , soit supérieure à $\lambda / 2$, il existe un certains nombres, supposés grands, de grains pour lesquels cette famille de plans diffracte dans une direction, caractérisée par l'angle θ , tel que : $n.\lambda=2.d.\sin\theta$ (loi de Bragg). L'angle θ est défini comme étant celui existant entre le faisceau diffracté et les plans qui le diffractent. L'orientation des grains étant quelconque, les faisceaux diffractés par ces derniers se répartissent sur un cône ayant pour axe le faisceau direct et de demi - angle au sommet 2θ . Chaque famille de plans donne ainsi lieu à un cône de diffraction, tous ces cônes ayant les mêmes axes et sommets. L'enregistrement d'une section cylindrique de ces cônes permet d'obtenir le diagramme de l'intensité diffracté en fonction de 2θ , permettant ainsi, de caractériser la structure cristalline de l'échantillon. Enfin, le logiciel EVA, distribué par Siemens, nous permet d'interpréter les diagrammes de diffraction à l'aide d'une base de données JCPDS.

III. Analyses et résultats

Il est important de noter que, tout au long de ce travail et conformément au descriptif du chapitre II dédié au dispositif expérimental, un enregistrement en ligne des différents points (U , I , ΔP_{plasma} , etc.) caractérisant les propriétés de l'écoulement plasma, est effectué pour travailler dans les mêmes conditions de projection d'une expérience à l'autre et d'isoler plus aisément les différents paramètres opératoires afin de définir, de manière relativement pertinente, leur influence sur les propriétés finales du dépôt.

III. 1. Microstructure de dépôts élaborés par projection plasma de suspension (SPS)

III. 1. 1. Traitement des particules issues du processus de fragmentation

Le processus de fragmentation correspond aux différents mécanismes qui se déroulent lors de l'interaction entre l'écoulement plasma et le jet de suspension. Il regroupe, d'une part, les paramètres d'injection comprenant la configuration de l'injecteur (diamètre, angle et distances par rapport à la tuyère de la torche plasma), les propriétés de la suspension (viscosité, masse volumique, tension de surface, granulométrie et morphologie de la poudre, etc.) ainsi que ses caractéristiques d'injection (débit massique, vitesse, etc.) et, d'autre part, les propriétés de l'écoulement plasma (vitesse, température, viscosité, etc.). Le choix de ces paramètres est décisif et conditionne le comportement du jet de suspension face à l'écoulement plasma. En effet, ils définiront en partie le devenir des gouttes injectées puis, des particules solides contenues, conduisant ainsi à la construction de dépôts à la microstructure et aux propriétés variables

Les dépôts obtenus par SPS présentent une microstructure particulière, de type granulaire (voir figure III-1), caractéristique du procédé, bien différente de celle obtenue en projection plasma conventionnelle (APS) où, la microstructure de la couche se caractérise par un empilement de lamelles. On parle alors de « structure lamellaire ».

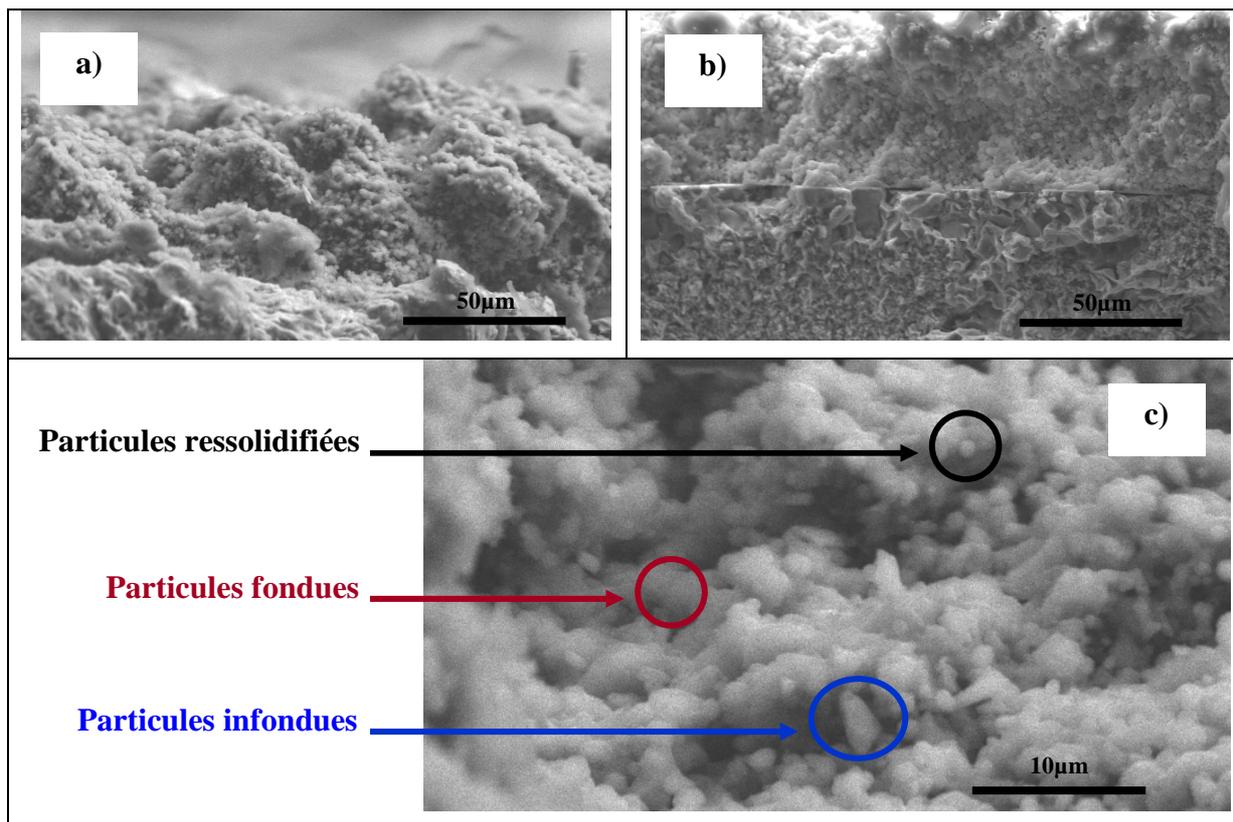


Fig. III-1 : Fracture de dépôts d'alumine réalisés par SPS respectivement avec a) un plasma Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹ et b) un plasma Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹ présentant une enthalpie massique similaire, $h \approx 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$ et, c) visualisation des particules constituant la microstructure d'un dépôt SPS typique.

Ici, le dépôt est constitué d'amas de particules présentes sous forme fondues et étalées (lamelles), fondues mais resolidifiées (présentes sous l'apparence de sphères) et infondues (morphologie anguleuse). Cette hétérogénéité au sein du dépôt peut être expliquée par plusieurs points.

Tout d'abord en raison de la distribution granulométrique de la poudre qui, une fois mise en suspension, après passage aux ultrasons, présente un diamètre moyen de particules compris entre 0,04 et 1,3 µm (P152 SB se référer au tableau II-6). Comme l'ont montré des travaux antérieurs réalisés au SPCTS par Delbos et al. [79, 87], une distribution granulométrique large ne permet pas au plasma de traiter efficacement l'ensemble des particules mises en suspension. Elles présenteront des temps caractéristiques variables, fonction de leur taille, au cours des différents processus de traitement du jet de suspension, et notamment durant les phases de fusion et d'accélération après fragmentation et vaporisation du solvant, comme en témoigne les travaux de J. Fasilieu [83, 93] qui a effectué des calculs

d'ordre de grandeur sur les temps caractéristiques des différents transferts thermique et cinétique plasma / particules. Par exemple, le temps caractéristiques de fusion complète d'une particule de zircone de 0,1 μm de diamètre, plongée dans un plasma Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, est de l'ordre de la microseconde alors que pour une particule de 5 μm il est de l'ordre de la centaine de microsecondes.

En parallèle, les fluctuations de la tension d'arc du jet plasma, caractérisées par des variations d'amplitude plus ou moins importantes selon la composition de gaz plasmagènes utilisée ($\Delta V / V \approx 0,2$ pour Ar-He et $\Delta V / V \approx 0,7$ pour Ar-H₂), entraînent de grandes variations de l'énergie disponible afin de traiter les particules qui arrivent alors sous différents états de fusion au niveau du substrat. Cette évolution de l'enthalpie massique modifie, la vitesse, la longueur et la position du jet plasma. Les processus de fragmentation et de vaporisation débutent alors en différents points ne permettant pas un traitement homogène du jet de suspension injecté qui interagit soit, avec un écoulement plasma très énergétique (niveau haut de tension) ou, au contraire, avec un jet de faible puissance. Par exemple, pour une torche fonctionnant sous un mélange Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, 600 A, présentant un rendement thermique d'environ 50% et caractérisée par une variation de tension instantanée comprise entre 35 et 76 V, l'enthalpie massique disponible évolue alors de 7,7 à 16,8 MJ.kg⁻¹. Les particules injectées dans un tel plasma subiront des traitement thermiques et cinétiques inhomogènes et, se présenteront, lors de leur impact à la surface du substrat, sous différents états, allant du grains fondus, à des particules non traitées qui se présentent encore sous leur forme initiale, i.e., avec une morphologie angulaire. Ainsi, deux particules suivant la même trajectoire peuvent avoir deux « histoires » différentes.

Il est à noter, que l'estimation, d'après un calcul approché ($E > m_{\text{alumine}} \cdot C_p \cdot \Delta T + m_{\text{éthanol}} \cdot L_v$, avec $C_p = 900 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$, $T_{\text{fusion Al}_2\text{O}_3} = 2326 \text{ K}$ et $L_{v\text{éthanol}} = 0,8 \cdot 10^6 \text{ J.kg}^{-1}$), de l'énergie nécessaire, afin de vaporiser et de fondre l'ensemble des particules contenues, nous montre que l'enthalpie massique disponible est bien supérieure à l'énergie minimum qu'il faut apporter afin de traiter la suspension dans sa totalité. En effet, pour un débit de suspension de 0,4 g.s⁻¹, chargé à 20% en masse d'alumine, soit 0,32 g.s⁻¹ de d'éthanol et 0,08 g.s⁻¹ de poudre, l'énergie que doit apporter le jet plasma afin de traiter l'ensemble de la suspension est d'environ 1 MJ.kg⁻¹. Ceci pose en vérité le problème du transfert énergétique. En effet, si on ne se contente que d'un bilan énergétique, l'enthalpie disponible est largement suffisante pour fragmenter, vaporiser et fondre tout ce qu'on introduit dans le plasma. Cependant, le transfert énergétique est modifié par le temps de séjour, la disparité des trajectoires et des tailles de particules et, en particulier, la capacité de l'écoulement plasma à transférer son énergie

thermique et cinétique caractérisée, notamment, par le potentiel de conduction, ϕ , et le coefficient isentropique, γ .

De plus, la fragmentation même de la suspension joue un rôle sur la morphologie des grains présents au sein du dépôt. En effet, comme le montre schématiquement la figure III-2, au contact du plasma le jet de suspension se fragmente.

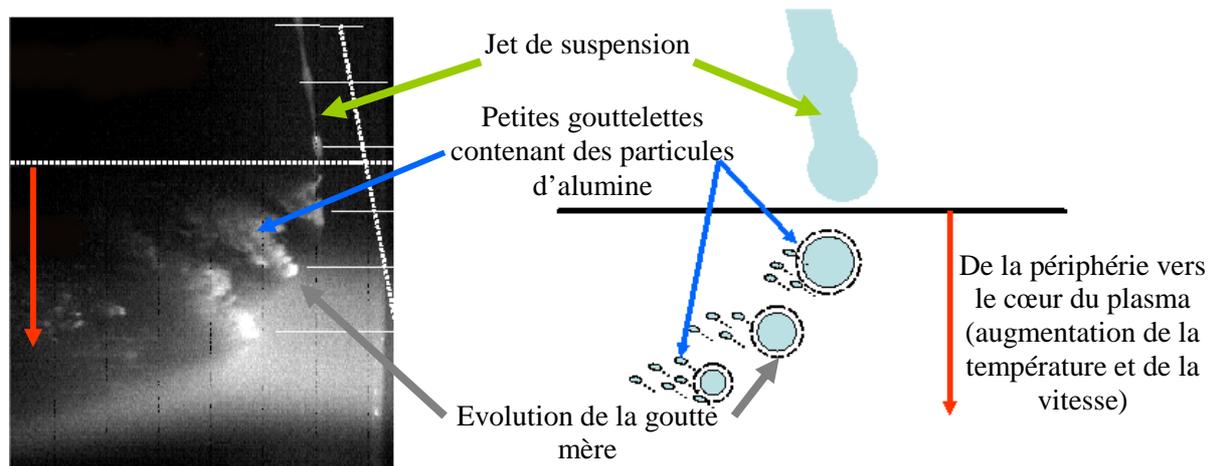


Fig. III-2 : Visualisation et schéma de la fragmentation du jet de suspension de la périphérie au cœur de l'écoulement plasma (Photographie de l'interaction plasma / suspension réalisée par R. Etchart Salas [91]).

Les premières gouttelettes contenant des particules solides se désolidarisent du jet de suspension et circulent en périphérie du plasma. La fragmentation se poursuit alors que la « goutte mère » continue son parcours vers le cœur du plasma jusqu'à ce que les gouttelettes ainsi formées atteignent un diamètre minimal qui est principalement fonction de la tension de surface du liquide et de la force de traînée du plasma. Les particules injectées se répartissent alors du centre à la périphérie du plasma. Or, le jet plasma est caractérisé par de forts gradients radiaux de températures et de vitesses, entraînant un traitement inhomogène des particules selon leur parcours définit, en partie, par le lieu où débute la fragmentation. Les grains qui ont pénétré jusqu'au cœur de l'écoulement plasma, caractérisé par des vitesses et des températures élevées, arriveront alors à la surface du substrat dans un état fondue, contrairement à ceux dont, le trajet se situe à la périphérie du jet, qui ne subiront pas un traitement thermique et cinétique efficaces et se présenteront alors, au sein du dépôt, sous la forme de particules anguleuses.

Enfin, les particules sphériques observées au sein de la microstructure de dépôts réalisés par SPS, proviennent vraisemblablement des plus petites d'entre elles qui se sont

resolidifiées avant d'impacter à la surface de l'échantillon à revêtir. En effet, les particules les plus fines sont très sensibles à l'environnement dans lequel elles évoluent et une modification, même infime, de celui-ci se répercutera sur leur état et leur comportement [83, 87, 93]. Ainsi, après injection de la suspension et traitement du solvant, ces particules atteignent leur point de fusion et se présentent alors sous un état fondu dans les régions les plus chaudes de l'écoulement plasma. Puis, le prolongement de leur parcours les mène vers des zones du jet plasma de plus basses températures, voir même, en dehors de celui-ci, provoquant ainsi la resolidification, très rapide, de ces particules, de part leur faible inertie thermique. Les grains initialement anguleux puis fondus seront alors sphéroïdisés et se présenteront sous forme de bille lors de leur impact à la surface du substrat.

Il est à noter que les particules fondues peuvent aussi se resolidifier même si l'écoulement plasma est encore très chaud ($>$ à la température de fusion du matériau). En effet, le transfert de chaleur de l'écoulement plasma vers la particule solide se fait principalement par convection, tandis que la perte de chaleur de la particule vers l'extérieur, elle, se fait essentiellement par rayonnement. L'équation de la chaleur peut ainsi s'exprimer selon la relation simplifiée suivante (ne tenant pas compte de la propagation dans le solide) :

$$\Phi_p = m.C_p \cdot \frac{dT_p}{dt} = h.S.(T_g - T_p) - \varepsilon.\sigma.S.(T_p^4 - T_a^4) \quad [\text{III.1}]$$

où m est la masse de la particule, C_p sa chaleur spécifique, h le coefficient d'échange par convection ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$), S la surface d'échange (surface de la particule), T_p la température de la particule, T_g la température du gaz, T_a la température du milieu ambiant, ε l'émissivité équivalente du matériau au sein de son environnement et σ la constante de Stefan – Boltzman ($\sigma = 5,675.10^{-8} \text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$).

Ainsi, le flux de chaleur transmis à la particule sera :

- positif si

$$h.(T_g - T_p) > \varepsilon.\sigma.(T_p^4 - T_a^4) \quad \text{i.e., lorsque } T_p \text{ augmente (typiquement lors des}$$

premiers millimètres parcourus au sein de l'écoulement plasma), la particule se dirige vers un état de fusion de plus en plus avancé,

- et négatif si

$h.(T_g - T_p) < \varepsilon.\sigma.(T_p^4 - T_a^4)$ i.e., lorsque T_p diminue (le long de son parcours au sein de l'écoulement plasma), le transfert de chaleur par convection du plasma à la particule devient de moins en moins efficace et la particule se refroidit puis commence alors à se resolidifier.

Ainsi, les particules injectées arrivant au niveau de l'axe du jet plasma seront présentes dans un état fondu. Cependant, en continuant leur parcours au sein du jet plasma, elles arriveront dans des zones de plus faibles températures et, les pertes de chaleur par rayonnement ne seront plus compensées par l'apport convectif. Il semble donc que la distance de projection soit très importante et que la quantité de particule resolidifiées au sein du dépôt augmente avec celle-ci.

En dernier lieu, on peut aussi rencontrer des particules sphériques découlant d'un mauvais processus de solidification à la surface du dépôt en formation [91]. En effet, les particules fondues, impactant sur des particules prédéposées, anguleuses ou resolidifiées, ne pourront pas s'étaler correctement. Leur solidification ne se fera plus préférentiellement par conduction à travers la surface sous-jacente, mais plutôt par rayonnement et convection. Par conséquent, par défauts de contact et de mouillage, la minimisation de l'énergie de surface de la goutte d'alumine peut s'accompagner par un refroidissement sous forme de billes.

Nous reviendrons sur les différents phénomènes liés à la formation de particules de morphologies différentes dans le chapitre III. 2. 1. 1., consacré à l'étude des cordons.

III. 1. 2. Définition du rapport qualitatif de « Traitement », T

L'empilement successif de ces particules, présentant différents états à la surface du substrat, construit, pas à pas, la couche, qui en fin de processus sera décrite par une microstructure de type granulaire. En estimant le nombre de particules mal traitées (M), présentes au sein du dépôt, regroupant les grains infondus (I), de forme anguleuse et les grains resolidifiés (R), sphériques, ainsi que la quantité de particules bien traitées (F), i.e., les particules sous un état fondu lors de leur impact à la surface du substrat, formant ainsi une

lamelle plus ou moins bien étalée, nous pouvons définir un rapport qualitatif de traitement des particules, T, tel que :

$$T = (I + R) / F = M / F. \quad \text{[III.2]}$$

Ce rapport reste, dans l'état de l'art, un rapport qualitatif car il est très difficile d'évaluer numériquement la valeur de T. En effet, la distribution granulométrique et la taille réduite des particules ($d_{10} = 0,04 \mu\text{m} / d_{90} = 1,3 \mu\text{m}$), ainsi que leurs grands nombres (injection d'environ 10^9 de grains par seconde) et les différentes formes représentées (sphériques, anguleuse, étalées ainsi que leur déclinaison), ne permettent pas de dissocier et de comptabiliser avec précision l'ensemble des particules.

Le rapport T représente ainsi, en relatif, le taux de particules « polluantes » piégées au sein du dépôt et, est représentatif de la qualité du processus de fragmentation. En effet, une optimisation des paramètres plasma et des paramètres d'injection entraînent une diminution de la valeur de T, de part un meilleur traitement de la suspension par l'écoulement plasma limitant, par conséquent, la quantité de particules mal traitées se retrouvant au cœur du dépôt.

Ainsi, comme le montre la figure III-3, les particules fondues (F) correspondent aux grains qui ont pénétrés l'écoulement plasma jusqu'à son axe central (zone 1, $\bar{u} \approx 2000 \text{ m.s}^{-1}$, $T \approx 10000 \text{ K}$ [133]) et qui ont, de ce fait, acquis une température et une vitesse suffisantes assurant un bon étalement de la particule à la surface du substrat. Au contraire, les infondues (I) rassemblent les particules dont le parcours se situe en périphérie du jet plasma (zone 3, $\bar{u} \approx 200 \text{ m.s}^{-1}$, $T < 2000 \text{ K}$ [133]) et qui n'ont, par conséquent, pas pu atteindre leur point de fusion ni obtenir une vitesse nécessaire afin de présenter de bonnes conditions d'étalement. Nous retrouvons alors la poudre initiale, de forme anguleuse, au sein de la couche. Enfin, les grains ressolidifiés (R) correspondent, par exemple, aux particules ayant traversées les différentes zones du jet plasma. Elles sont alors passées par un état de fusion, dans les régions les plus chaudes, puis en rencontrant de nouveau des zones froides, se sont ressolidifiées en vol, adoptant ainsi une forme sphérique avant d'impacter l'échantillon à recouvrir. Il faut donc bien garder en mémoire que, le fait que la particule atteigne la fusion ne suffit pas. En effet, il faut qu'elle reste fondue jusqu'à son impact à la surface du substrat pour donner une particule bien traitée, F, sinon elle donnera une particule mal traitée, de type R.

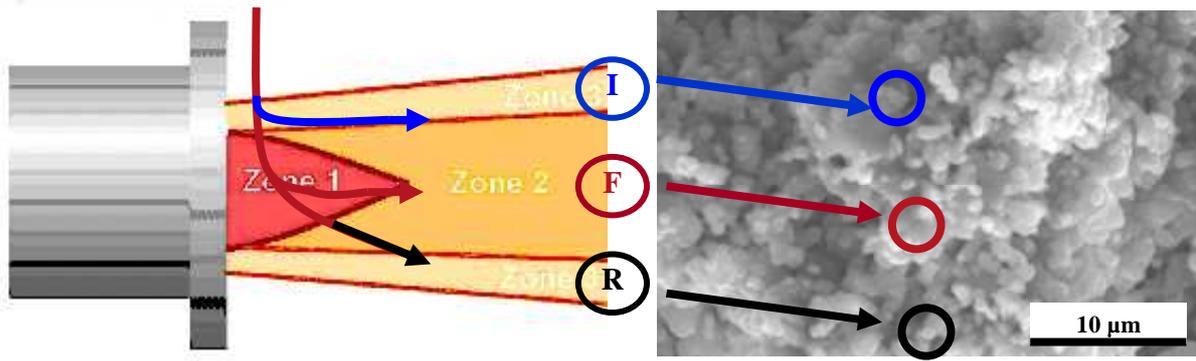


Fig. III-3 : Observation des différents types de particules constituant les dépôts SPS, particules fondues, F, infondues, I, et ressolidifiées, R, en fonction de leur parcours au sein du jet plasma.

Le rapport T décrit donc l'aspect des couches SPS en définissant le taux de particules mal traitées (M) présent au sein du dépôt. Il devrait donc en toute logique, nous informer sur les propriétés et l'évolution de la microstructure ainsi élaborée comme, par exemple, en estimant son degré de cohésion ou de porosité. De plus, nous verrons que d'autres paramètres opératoires influencent le rapport T, et notamment, les paramètres cinématiques. Pour cela, une étude de la microstructure en coupe, puis en surface, de dépôts obtenus par SPS a été effectuée.

III. 1. 3. Evolution de la microstructure en fonction des paramètres expérimentaux

III. 1. 3. 1. Instabilités du procédé

III. 1. 3. 1. 1. Facteur plasma

Deux séries de dépôts différents ont été réalisées en faisant varier la composition en gaz plasmagènes et leur enthalpie massique respective. Nous sommes ainsi passés d'un mélange Ar-H₂ à un mélange Ar-He avec, pour chacun de ces mélanges, une énergie disponible respectivement de 7 – 8 MJ.kg⁻¹ et de 12 MJ.kg⁻¹.

En premier lieu, il semble que les dépôts réalisés avec un plasma Ar-He présentent une architecture régulière (épaisseur de matière déposée relativement homogène tout le long de la couche), contrairement aux couches obtenues, avec un mélange de gaz plasmagènes Ar-H₂, qui se caractérisent alors, par une structure très hétérogène, décrit par un relief très accidenté (voir figure III-4 a) et b)). En effet, l'emploi de ce dernier engendre un plasma dont le mode de fonctionnement est de type claquage / réamorçage, où les variations de tension suivent les fluctuations du pied d'arc. Nous observons alors de grands écarts d'énergie selon que nous nous plaçons sur un niveau haut ou un niveau bas de la tension instantanée. Les particules injectées dans un tel plasma possèdent donc des histoires thermiques et cinétiques très disparates entraînant des températures et des vitesses de gouttes différentes à l'impact, ce qui explique l'observation des irrégularités au sein du dépôt. L'utilisation d'hélium, quant à lui, permet de réduire les amplitudes de la fluctuation de tension ce qui conduit à la formation d'un jet plasma plus stable qu'avec l'hydrogène et entraîne un traitement plus régulier des particules.

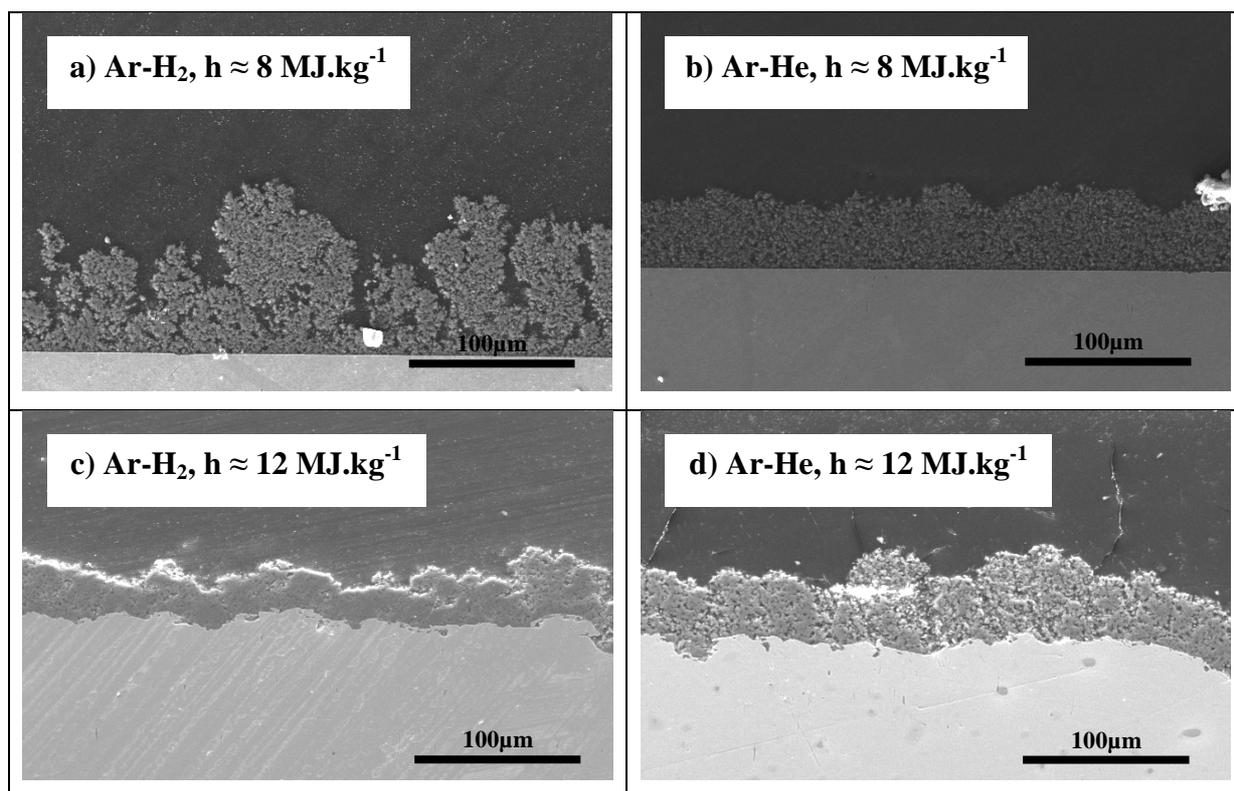


Fig. III-4 : Dépôts d'alumine (P152 SB) réalisés par SPS, obtenus sur substrat (316L) poli et rugueux, respectivement avec un plasma Ar-H₂ et Ar-He présentant tout deux une enthalpie massique relativement faible a – b) $h \approx 8 \text{ MJ.kg}^{-1}$, et élevée c – d) 12 MJ.kg^{-1} .

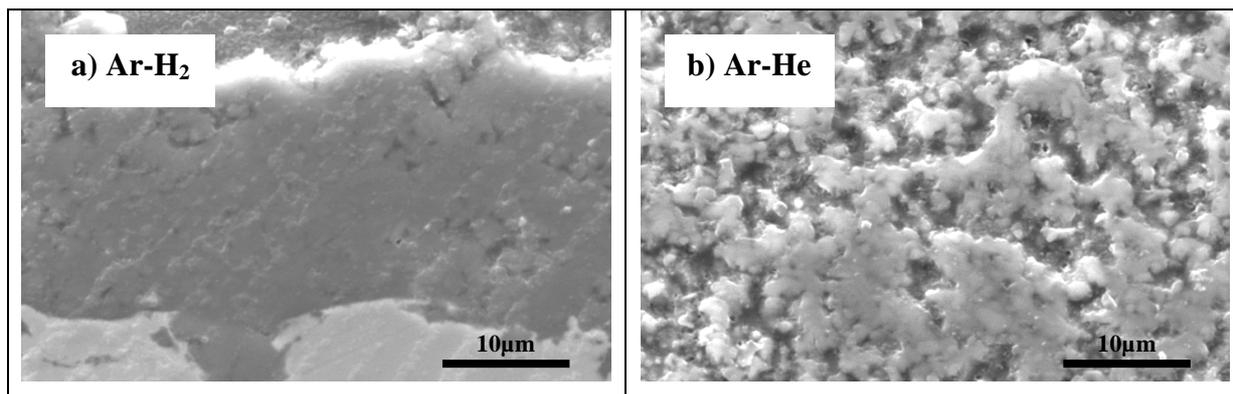


Fig. III-5 : Observation de la microstructure de dépôts d'alumine (P152 SB) élaborés respectivement avec a) un plasma Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹ et b) un plasma Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, présentant tout deux une enthalpie massique voisine, $\bar{h} \approx 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$.

Ensuite, les dépôts, obtenus avec une enthalpie massique disponible inférieure à 8 MJ.kg^{-1} sont peu cohésifs et ils présentent une très faible adhérence au substrat. En fait, dans ce cas de figure (voir III-4 a et b)), l'énergie apportée par le jet plasma est « insuffisante » et ne permet pas de traiter les particules contenues. Le « dépôt » résultant est alors poudreux et n'est pratiquement que le résultat de l'empilement de particules convoyées par l'écoulement plasma, mais non traitées thermiquement. En revanche, quand le plasma présente une enthalpie suffisante, $\bar{h} \approx 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$, les couches se sont consolidées et densifiées, que le substrat soit poli ou rugueux (voir figure III-4 c et d)). Ceci est en accord avec l'hypothèse préalablement faite (voir paragraphe III. 1. 1.) qui estimait, en première approximation, l'énergie minimale que doit apporter le plasma afin de traiter efficacement le jet de suspension, i.e., fragmentation et vaporisation du solvant puis, fusion et accélération des particules jusqu'au substrat. Elle montrait que l'énergie disponible apportée par l'écoulement plasma était suffisante pour traiter la suspension dans sa totalité. Cependant, il faut aussi tenir compte des différents transferts énergétiques, et en particulier, au transfert thermique, à travers le coefficient de transfert thermique associé, κ , ou le potentiel de conduction, ϕ . En effet, par exemple, pour une enthalpie massique de 8 MJ.kg^{-1} , un plasma Ar-He présente un ϕ , qui n'atteint une valeur que d'environ $2,1 \text{ kW.m}^{-1}$ (voir graphique de la figure II-13), et ne permet pas de transférer efficacement l'énergie du jet plasma. En revanche, lorsque $\bar{h} = 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$, alors le potentiel de conduction a augmenté et présente, désormais, une valeur aux alentours de $4,2 \text{ kW.m}^{-1}$. Le transfert énergétique est alors amplifié entraînant l'augmentation des particules fondues et la formation d'un dépôt plus dense et plus cohésif.

De plus, les dépôts élaborés à l'aide d'un plasma Ar-H₂ présentent une microstructure plus dense que celle obtenus avec un plasma Ar-He, alors que leur enthalpie massique respective est voisine (voir figure III-5). Ces résultats insistent sur le fait, que même si l'énergie disponible est suffisante pour traiter l'ensemble des particules contenues, qu'il faut tenir compte des propriétés thermiques des gaz, notamment de la qualité du transfert thermique plasma / particules et plasma / substrat. En effet, à enthalpie équivalente, le potentiel de conduction d'un plasma Ar-H₂ est supérieur à celui d'une composition Ar-He, entraînant un transfert énergétique plus efficace. Ainsi, pour $h = 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$:

$$\varphi_{\text{ArH}_2} = 8,4 > \varphi_{\text{ArHe}} = 4,2 \text{ kW.m}^{-1}$$

Ceci permet alors un meilleur traitement et un meilleur étalement de la particule, de part un état de fusion plus avancé du grain et, pour un même temps de préchauffage, une température de surface de l'échantillon plus élevée, ainsi que le développement d'une couche d'oxyde favorable au bon étalement de la particule fondue. Ces phénomènes conduisent ainsi à la densification du dépôt.

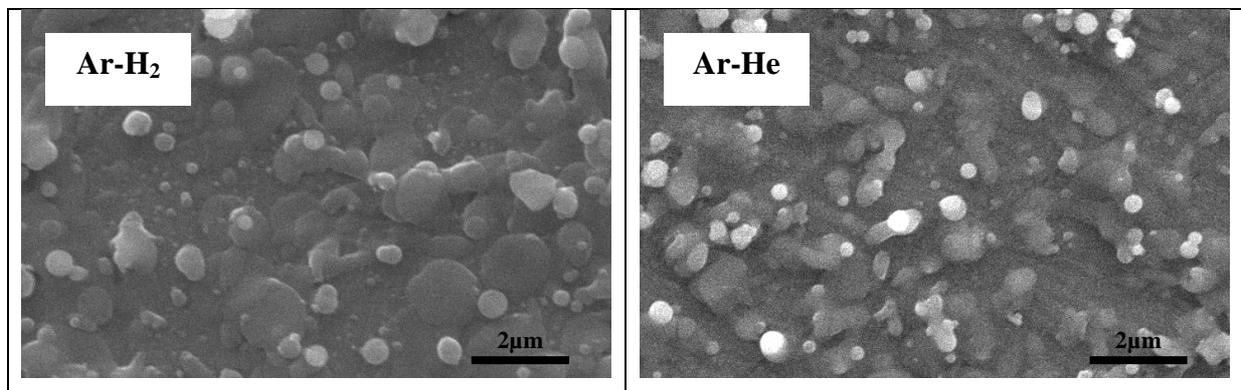


Fig. III-6 : Collecte de lamelles obtenue respectivement pour un plasma Ar-H₂ et Ar-He de même enthalpie $h \approx 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$, poudre d'alumine P152 SB ($d_{50} = 0,52 \mu\text{m}$).

Ce raisonnement a été confirmé par une collecte de lamelles réalisée pour les deux compositions de gaz (voir fig. III-6). Nous observons, en effet, que l'utilisation d'hydrogène semble permettre l'obtention de lamelles mieux étalées, se présentant sous la forme de disques, plus ou moins réguliers, généralement caractérisés par un diamètre inférieur à 2 μm . En revanche, les lamelles obtenus avec un plasma composé d'hélium ont une physionomie plus déchiquetée et présentent des éclaboussures.

III. 1. 3. 1. 2. Paramètres d'injection

La quantité de particules mal traitées est ainsi fonction des propriétés du jet plasma et des conditions d'injection. En effet, la suspension doit être injectée avec la densité de quantité de mouvement appropriée afin qu'elle pénètre profondément au sein de l'écoulement plasma pour se fragmenter essentiellement dans les parties les plus chaudes et ainsi subir un traitement optimal. Si les paramètres contrôlant l'injection de la suspension (angle d'injection, distance par rapport à l'axe central de la torche plasma, quantité de mouvement du jet, etc..) ne sont pas pleinement optimisés, le jet liquide pourrait traverser littéralement l'écoulement plasma ou au contraire se fragmenter en périphérie ce qui entraîne l'augmentation des particules mal traitées.

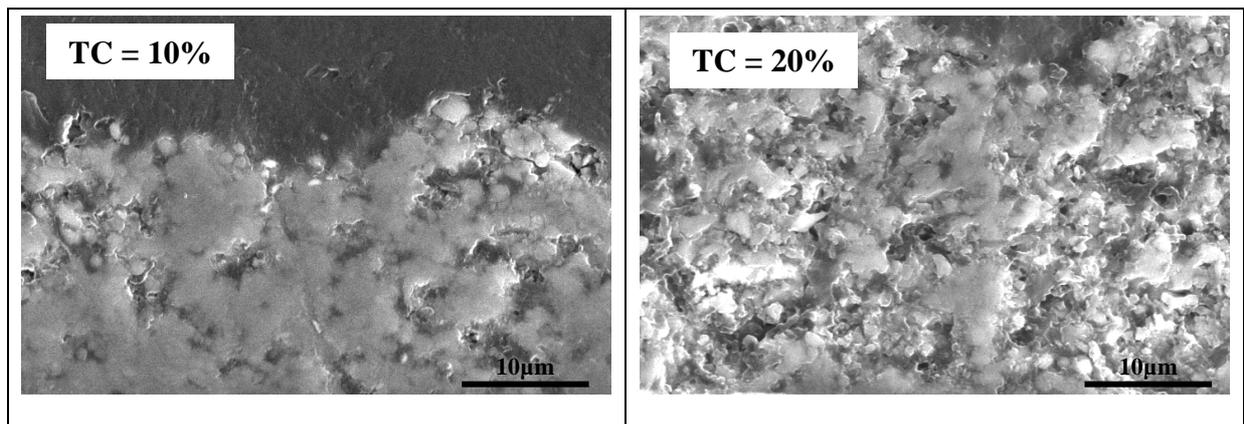


Fig. III-7 : Observation de la microstructure en coupe de dépôts d'alumine réalisés respectivement avec un taux de charge $TC = 10$ et 20% (plasma Ar-He $30 / 30 \text{ NL.min}^{-1}$, 600 A , $h \approx 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$, distance de projection $DP = 40 \text{ mm}$, vitesse de projection $VP = 1 \text{ m.s}^{-1}$).

Par exemple, en partant d'une configuration d'injection optimisée (voir partie expérimental paragraphe II. 3. 1. 2.) nous remarquons, figure III-7, que l'augmentation du pourcentage massique de poudre mis en suspension provoque, tout naturellement, l'augmentation de l'épaisseur de la couche réalisée, suite à une quantité de matière déposée plus importante, mais aussi, de part une élévation de la porosité de la structure consécutif à la présence accrue de particules mal traitées (T augmente). En effet, plus la quantité de poudre injectée est grande (plus l'enthalpie massique requise pour fondre l'ensemble des grains doit être élevée) et plus le nombre de particules mal traitées, impactant à la surface du substrat,

pour un instant donné, est important, ne permettant pas de les éliminer de la surface du dépôt en formation. Elles seront alors piégées passe après passe au sein du revêtement, qui présentera une microstructure de moins en moins cohésive et de plus en plus poreuse.

Ensuite, deux poudres élaborées de la même façon, par broyage attrition, mais présentant une distribution granulométrique et un diamètre moyen de grains différents ont été comparées, soit, d'une part la P172 SB, centré aux alentours de $0,4 \mu\text{m}$ et caractérisée par une dispersion granulométrique large et, d'autre part, la P152 SB qui elle, présente un $d_{50} = 1,3 \mu\text{m}$ et une dispersion granulométrique plus resserrée. Nous avons donc deux poudre de morphologie similaire mais définies par une dispersion et une taille moyenne de grain différentes. Les résultats (voir figure III-8) montrent que les dépôts obtenus avec la P172 SB présentent beaucoup plus d'irrégularité que ceux obtenus avec la P 152 SB.

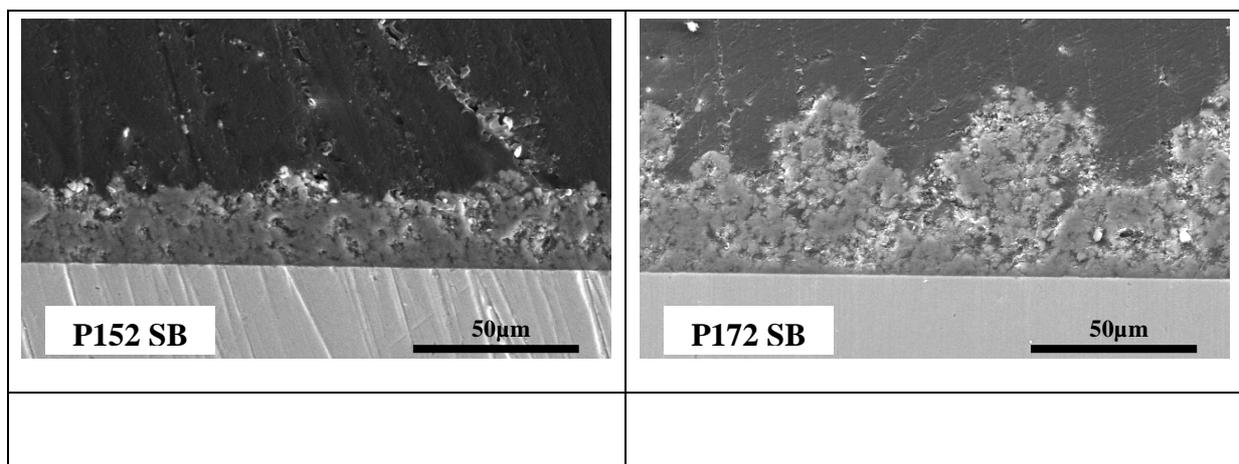


Fig. III-8 : Observation de la microstructure en coupe de dépôts d'alumine réalisés respectivement avec la P152 SB et la P172 SB (plasma Ar-He $30 / 30 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$, 600 A , $h \approx 12 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, distance de projection $DP = 40 \text{ mm}$, vitesse de projection $VP = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$).

Ceci peut être expliqué par les instabilités du procédé. Premièrement, la répartition granulométrique très large de la poudre entraîne un traitement inhomogène de celle-ci par le plasma ; certaines particules seront fondues, d'autre non traitées et enfin, d'autres encore se resolidifieront et impacteront à la surface du substrat sous forme de billes. De plus, la P172 SB possède des grains très petits, de quelques dizaines de nanomètre. Or les particules les plus fines suivent les caractéristiques du plasma du point de vue de la vitesse et de la température. Elles ne sont donc pas indifférentes aux instabilités du plasma, bien au contraire, elles suivent les fluctuations de celui-ci. Nous aurons donc des densités de particules plus ou moins

importantes qui arriveront au niveau du substrat avec différentes vitesses et présentant des températures variables entraînant des irrégularités au sein du dépôt.

Afin d'obtenir une microstructure dense et homogène, la poudre employée doit donc être centrée sur de faibles diamètres de grains, et surtout, présenter une distribution granulométrique la plus resserrée possible.

III. 1. 3. 2. Evolution du rapport T en fonction des paramètres cinématiques

Le rapport T informe donc sur la microstructure des dépôts réalisés par SPS en fonction de la quantité de particules mal traitées au sein de celui-ci.

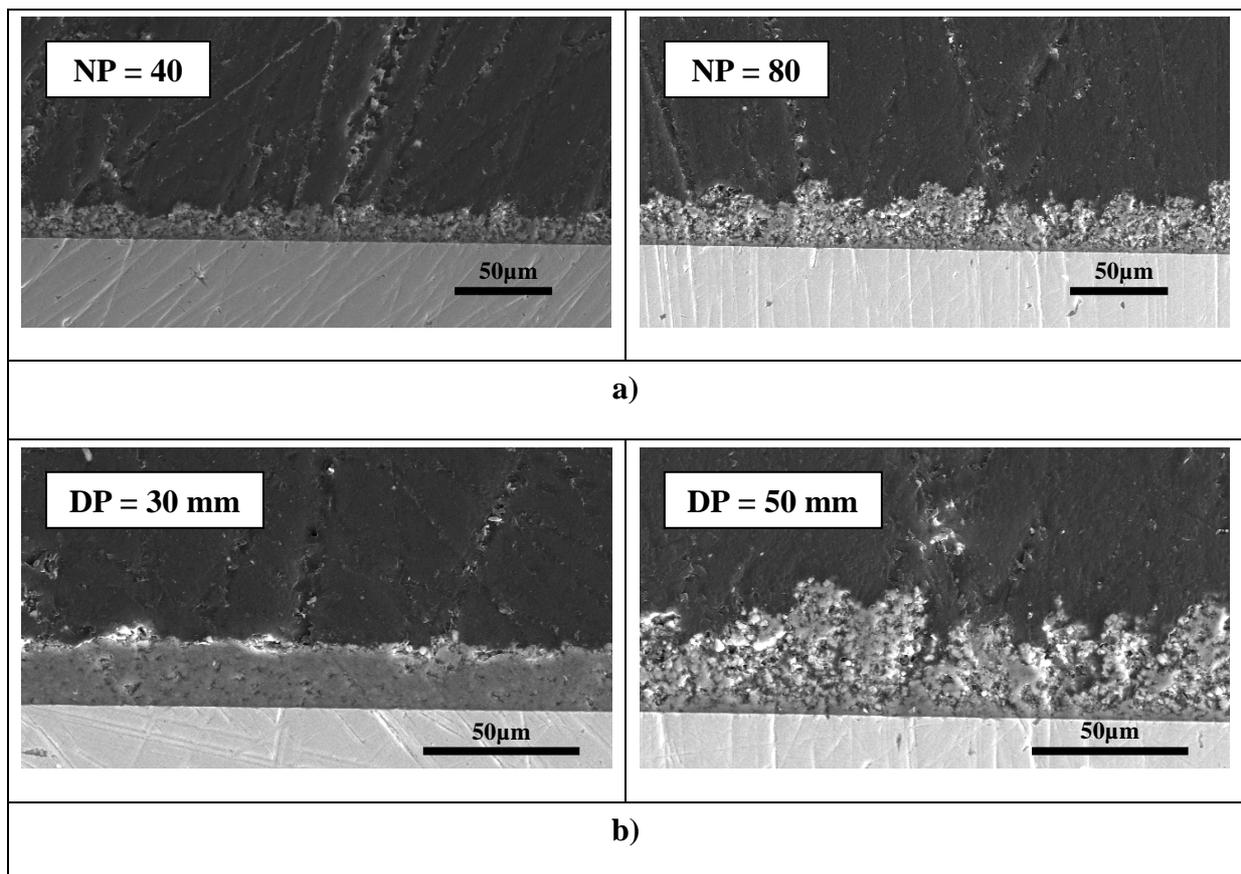


Fig. III-9 : Observation de la microstructure en coupe de dépôts d'alumine réalisés pour différents a) nombres de passes (NP = 40 – 80) à 50 mm et, b) distances de projection (DP = 30 – 50 mm), pour NP = 80 (plasma Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, h ≈ 12 MJ.kg⁻¹, VP = 1 m.s⁻¹).

Cette quantité varie en fonction des paramètres opératoires et, selon les choix de l'expérimentateur nous pouvons nous diriger vers une architecture dense et cohésive ou au contraire poreuse et de faible cohésion, i.e., respectivement avec peu ou beaucoup de particules mal traitées au sein de la structure. En effet, les couches sont le résultat de l'empilement successif des particules après leur passage au travers de l'écoulement plasma. L'augmentation des particules infondues et resolidifiées, impactant le substrat, par rapport aux particules fondues, provoque donc une augmentation des défauts d'empilement entraînant un mauvais contact entre les grains et, par conséquent, donnant lieu à une structure poreuse et peu cohésive.

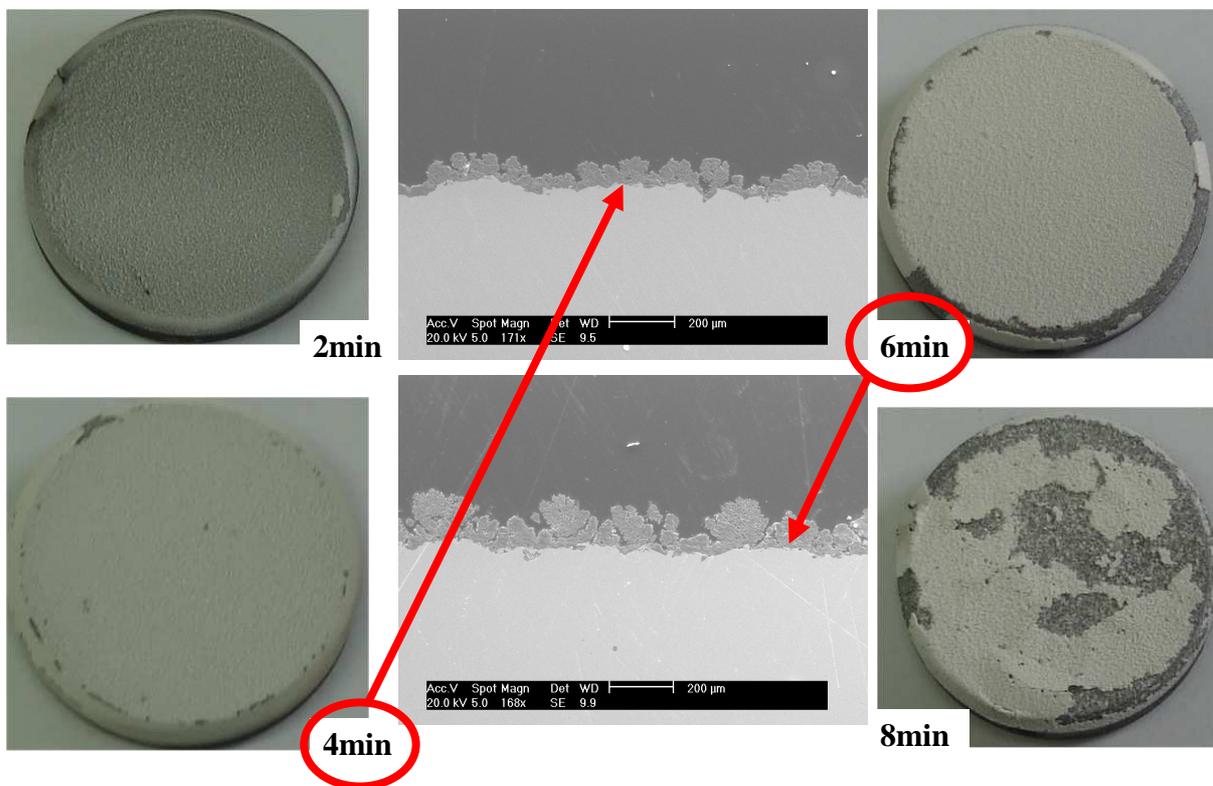


Fig. III-10 : Observation de l'évolution d'une couche d'alumine (P152 SB) en fonction du temps de projection de 2 à 8 min (Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, $\dot{h} \approx 11,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$, DP = 40 mm, VP = 1 m.s⁻¹, TC = 20%).

Nous avons vu que le procédé de fragmentation et la dispersion de trajectoires résultante étaient en partie responsables de la présence de ces particules. Cependant, d'autres paramètres, comme la distance de projection ou le nombre de passes, influencent aussi directement la quantité de particules mal traitées se retrouvant au sein du dépôt.

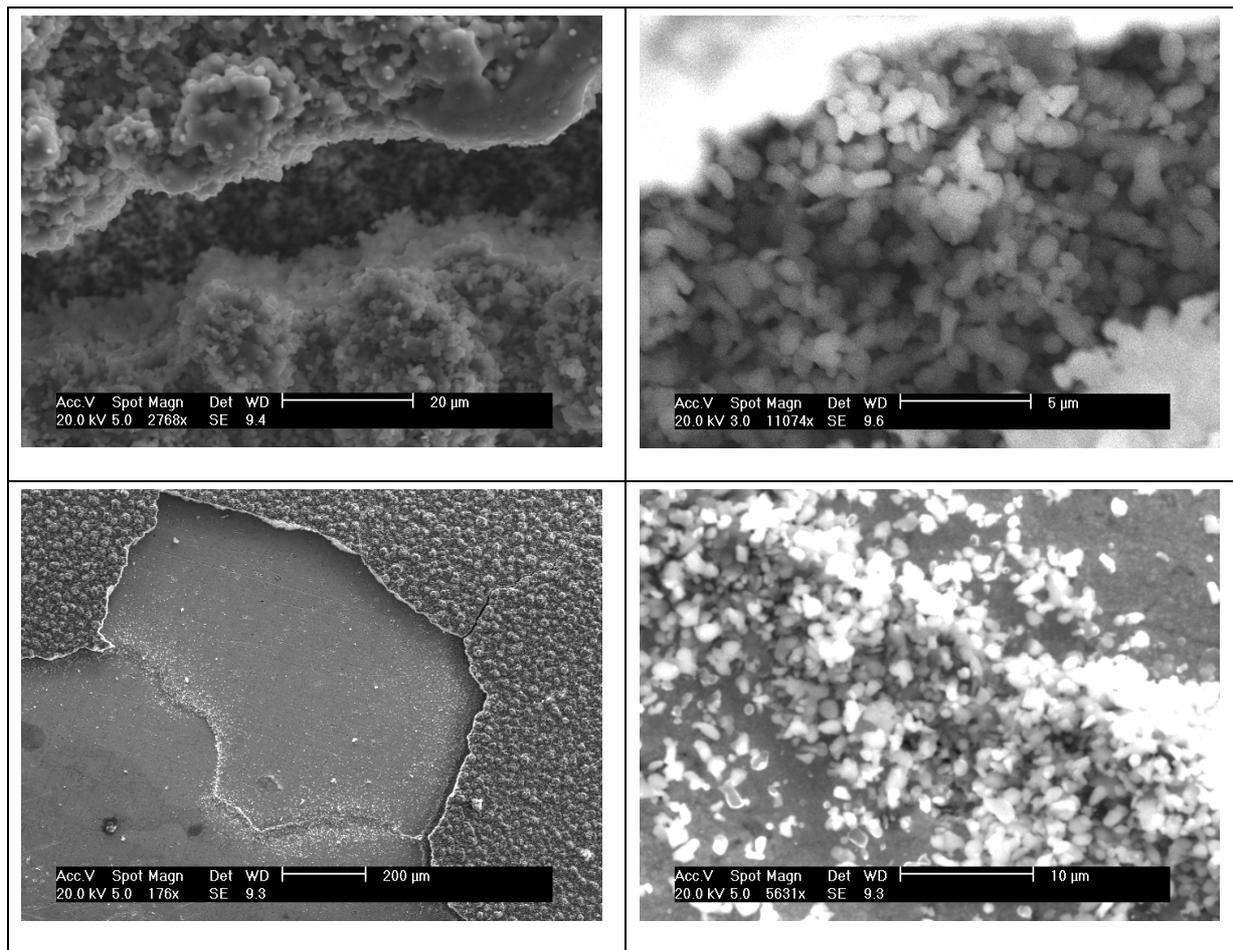


Fig. III-11 : Observation de la fissuration et de la délamination de couches d'alumine réalisées par SPS ainsi que des particules mal traitées présent au sein du dépôt (au creux des fissures) et en surface sous forme de chaîne (Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, $h \approx 13$ MJ.kg⁻¹, DP = 30 mm, VP = 1 m.s⁻¹, TC = 20%).

Par exemple, l'augmentation de la distance séparant la torche du substrat doit, d'après notre hypothèse, entraîner un plus grand nombre de particules resolidifiées (augmentation du rapport T) et donc conduire à la construction d'un dépôt poreux et irrégulier. L'augmentation du nombre de passes entraîne une quantité de matière déposée plus importante, logiquement suivit par l'accroissement des particules mal traitées piégées au sein de la structure, ce qui conduit à l'augmentation de la porosité de la couche. Ainsi, en fixant les paramètres plasma et d'injection, nous avons réalisé différents dépôts en modifiant la distance de tir et le nombre de passes, passant respectivement de 30 à 50 mm et de 40 à 80 (voir figure III-9). Les résultats sont en accord avec l'évolution du rapport T et, la microstructure des dépôts obtenue, aux grandes distances de projection et nombre de passes, devient de plus en plus poreuse et irrégulière. De plus, nous remarquons, que plus le temps de projection est élevé et plus le

dépôt se fissure pouvant aller jusqu'à la délamination de la couche pour les temps les plus longs (voir figure III-10). Ceci est en adéquation avec ce qu'il se passe en projection classique où il a été montrée que, plus le dépôt formé était épais, plus les contraintes résiduelles étaient importantes [141].

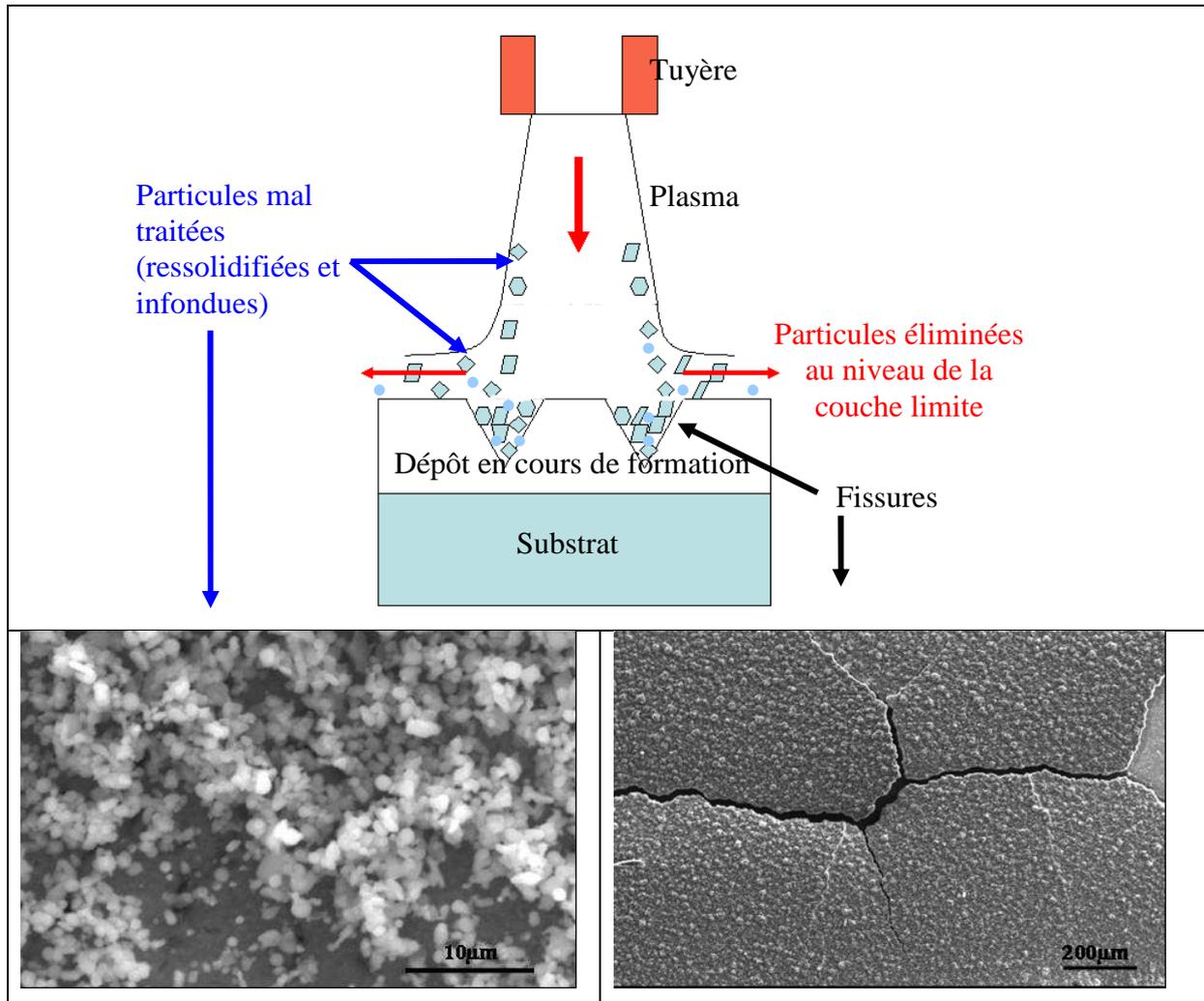


Fig. III-12 : Schéma de principe de la présence de particules infondues et resolidifiées aux creux des failles entraînant la fracture du dépôt (Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, $h \approx 13 \text{ MJ.kg}^{-1}$, DP = 30 mm, VP = 1 m.s⁻¹, TC = 20%).

Dans le procédé SPS, cette fracture est probablement due à l'effet conjoint de l'augmentation du nombre de particules mal traitées piégées au sein du dépôt et, des contraintes thermiques appliquées à la couche durant sa construction et pendant la phase de refroidissement. En effet, il faut garder en mémoire le fait que dans le procédé SPS les distances de projection sont très réduites, 30 à 50 mm seulement, et qu'à ces distances, le flux

thermique transféré du plasma au substrat est très important, atteignant des valeurs généralement supérieures à 20 MW.m^{-2} (voir figure II-17). L'addition de ces deux phénomènes entraîne l'apparition de contraintes résiduelles, au sein de la microstructure, qui seront relaxées par l'apparition de défauts, à savoir des fissures qui pourront provoquer la délamination du dépôt.

La figure III-11, expose ainsi des micrographies de surface d'un dépôt d'alumine fracturé, où nous pouvons observer la présence de particules mal traitées, en particulier des particules infondues, au creux des fissures. L'augmentation de celles-ci en fonction des paramètres opératoires, suivant l'évolution du rapport T, entraîne la formation d'une structure de plus en plus décohésive qui pourra alors se fracturer sous l'effet des contraintes résiduelles. De plus leur présence à l'intérieur des fissures et sous la forme d'une chaîne de particules observable à la surface du substrat, après la délamination d'une partie de la couche, nous montre que cette fissuration se produit lors de la construction du dépôt et que le claquage, i.e. le décollement de la couche se manifeste pendant le refroidissement.

Ainsi, durant la formation de la couche, une grande partie des particules mal traitées, couramment soufflées au niveau de la couche limite, suivant l'écoulement plasma, vont s'insinuer aux creux des failles qui se développent au fur et à mesure que le dépôt se construit (voir figure III-12). L'augmentation de ces particules va progressivement entraîner la formation d'une microstructure poreuse, inhomogène et décohésive, qui finira par se fracturer aux fortes valeurs de T.

III. 1. 4. Etude de la topologie de surface des dépôts réalisés par SPS

III. 1. 4. 1. Description générale

En surface, les dépôts d'alumine réalisés par SPS présentent une morphologie singulière (voir figure III-13). En effet, le relief de nos couches se caractérise par la présence d'« îlots », constitués d'amas de particules, répartis de façon plus ou moins uniforme suivant l'état de surface du substrat (voir figure III-14). Cette structure particulière est bien en adéquation avec celle observée en fracture ou, sur certaines micrographies en coupe, où il semblait déjà apparaître ces « amas » de particules. La figure III-15, nous résume l'évolution

de la morphologie de surface suivant la composition en gaz plasmagènes utilisé (Ar-He et Ar-H₂) et la rugosité du substrat.

Nous remarquons que la morphologie et la densité des îlots diffèrent lorsque nous passons d'un mélange Ar-H₂ à un mélange Ar-He. Cette modification de structure peut être expliquée par les propriétés du jet plasma. En effet, les transferts thermiques et cinétiques étant bien différents d'un mélange à un autre, les particules ne seront pas traitées de la même façon et la surface du dépôt réalisé ne présentera pas exactement la même morphologie. De plus, le choix de la composition en gaz plasmagène va déterminer le mode de fonctionnement du plasma, de type claquage / réamorçage avec l'hydrogène et oscillant avec l'hélium.

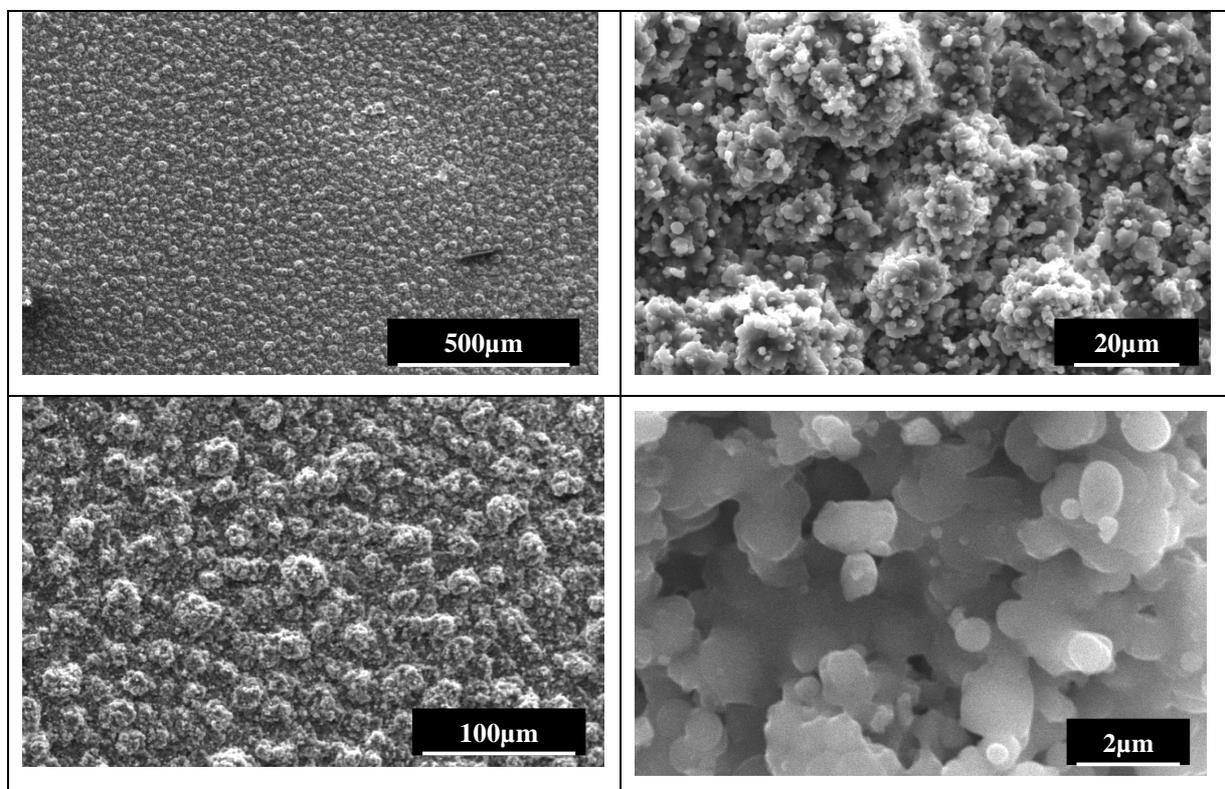


Fig. III-13 : Surface d'un dépôt d'alumine, sur substrat poli, à différentes échelles, réalisé par SPS Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, $h \approx 14$ MJ.kg⁻¹, DP = 40 mm, VP = 1 m.s⁻¹, NP = 80, TC = 20%).

Nous obtenons alors une tension moyenne et des maxima inégaux d'un mélange à un autre entraînant des hétérogénéités au niveau de la vitesse, de la température et de l'énergie du plasma. Ceci a pour effet de donner une fragmentation plus ou moins efficace du jet de suspension et les gouttes ainsi formées seront plus ou moins bien entraînées jusqu'au substrat.

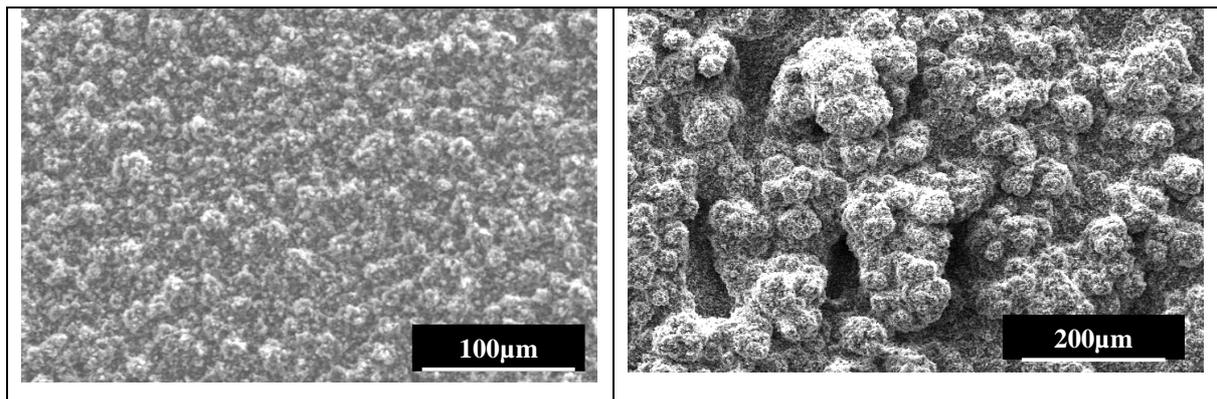


Fig. III-14 : Topologie de surface de dépôts d'alumine réalisés respectivement à l'Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, $h \approx 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$, sur surface poli et, à l' Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, $h \approx 14 \text{ MJ.kg}^{-1}$, sur substrat rugueux (DP = 40 mm, VP = 1 m.s⁻¹, NP = 80, TC = 20%).

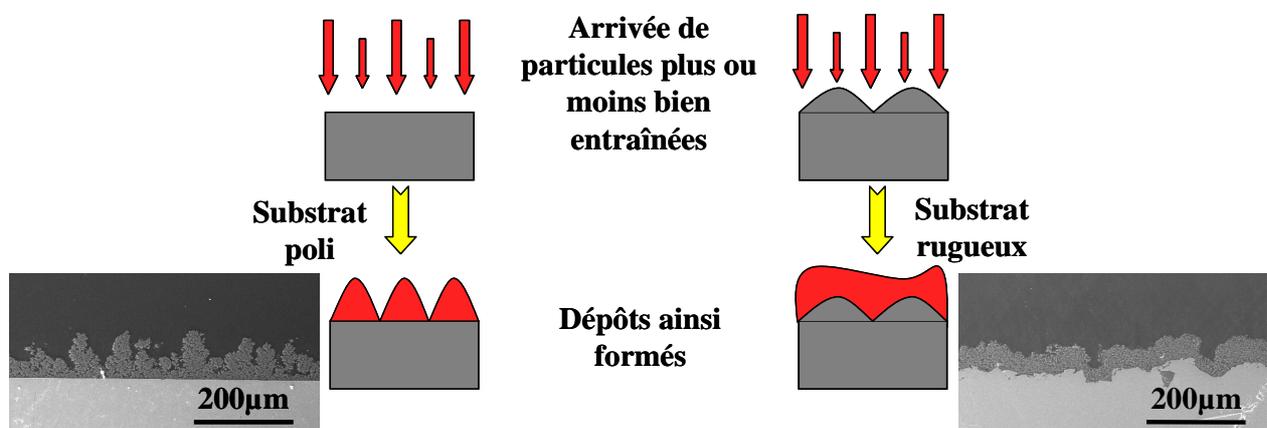


Fig. III-15 : Schéma de principe de la modification de surface du dépôt selon la rugosité du substrat (Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, $h = 10 \text{ MJ.kg}^{-1}$, DP = 40 mm, VP = 1 m.s⁻¹, NP = 80, TC = 20%).

On peut alors supposer, que lorsque nous sommes à un niveau haut de tension, les particules sont bien entraînées et arrivent avec une forte densité de présence au niveau du substrat et, lorsque nous sommes à un niveau bas de tension, peu de particules sont entraînées et la répétition de ce phénomène conduirai à l'apparition des « collines » et des « vallées » où l'amplitude de ces irrégularités de surface augmente avec l'utilisation d'hydrogène du fait de ces très grandes fluctuations de tension par rapport à l'hélium, qui contribue à un plasma relativement stable, comme le montrait déjà les figures III-1 et III-4.

De plus, nous remarquons, d'après la figure III-14, que lorsque nous passons d'un substrat poli à un substrat rugueux, les autres paramètres de tir étant gardés constants, la morphologie de surface du dépôt s'en trouvait modifiée. En effet, les paquets de particules

fondues (en nombre plus ou moins important selon l'instant où se produit la fragmentation du jet de suspension, différente de part les variations de niveau de tension) arrivent déjà sur un relief accidenté présentant des creux et des bosses, entraînant ainsi la formation d'îlots déformés, répartis de façon moins régulière et de densité différente. Nous pouvons résumer ce phénomène par le schéma de la figure III-15.

III. 1. 4. 2. Première hypothèse : phénomène en vol

La première hypothèse avancée pour expliquer la présence des îlots et leur distribution relativement régulière, fut de relier la fragmentation du jet de suspension à la répartition des îlots rencontrés en surface de notre dépôt.

La théorie de Rayleigh [89] prévoit une instabilité des jets de liquide avec la formation de cols. L'impact de l'écoulement plasma casse le jet de suspension au niveau des cols, et le liquide pénètre sous forme de gouttelettes, même si l'injecteur est placé en deçà de la longueur de fragmentation. Or, comme le montre la figure III-16, ces instabilités, i.e., la distance de fragmentation du jet en gouttes, semblent se conserver au sein du plasma.

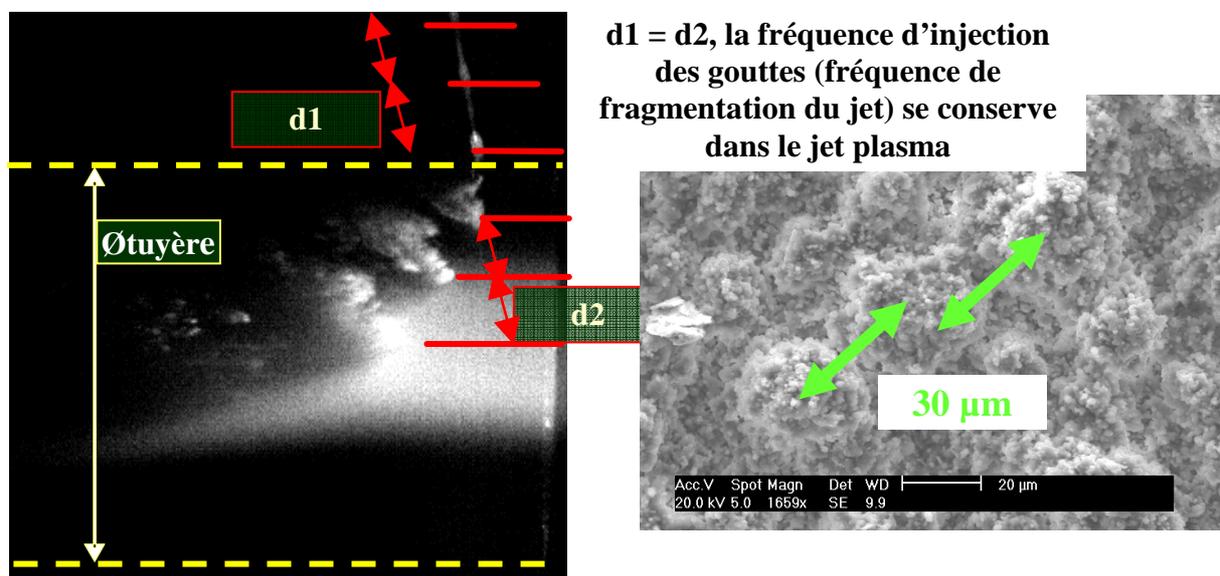


Fig. III-16 : Clichés représentant respectivement la conservation de la fréquence d'injection des gouttes au sein du plasma et la distance moyenne séparant deux îlots caractéristiques de la morphologie de surface de nos dépôts (Photographie de l'interaction plasma / suspension réalisée par R. Etchart Salas [91]).

La fréquence des instabilités du jet de suspension et, par conséquent, de l'injection des gouttes, a été estimée aux alentours de 30 KHz, laissant penser que les particules fondues arriveront à la surface du substrat avec une fréquence similaire. La vitesse de passage de l'échantillon face à la torche est de 1 m.s^{-1} , donc, pour que cette hypothèse soit valide, il faut trouver une distance interfîlot d'environ $30 \mu\text{m}$, ce qui est le cas comme le montre la figure III-16.

Nous avons voulu confirmer cette hypothèse, en déterminant une fréquence spatiale moyenne de la répartition des îlots en surface. Pour cela, deux méthodes ont été employées. La première consiste à analyser plusieurs micrographies de surface obtenues par MEB, puis d'appliquer la transformée de Fourier en deux dimensions, afin de déceler une fréquence moyenne de répétition des îlots. Si nous étions dans cette configuration, un pic de fréquence (plus ou moins étalé) caractéristique de la fréquence de distribution des îlots serait obtenu. Plusieurs logiciels, comme Matrox inspector, Scion image ou image J, ont été utilisés pour réaliser différents traitements d'image afin, d'une part, d'atténuer le bruit et, d'autre part, de bien définir et déterminer les îlots et leur contour. Pour arriver à l'effet escompté, différents filtres ont été appliqués aux images, lesquels, sont les suivants :

- le filtre médian qui est utilisé pour la réduction du bruit (matrice $[3 \times 3]$)
- le filtre moyenne arithmétique qui permet de lisser la surface afin d'éliminer les petites rugosités $[3 \times 3]$
- le filtre gaussien avec une variance de 0,75, qui ressemble à l'opération moyenne arithmétique et qui réalise un lissage de la surface en privilégiant le point central par rapport à ses voisins
- le filtre laplacien qui permet de détecter les transitions d'altitude (collines, vallées...) $[3 \times 3]$.

Puis, à l'aide de ces même logiciels, nous avons effectué la transformée de Fourier des micrographies de surface. Cependant, malgré les différents traitements d'image, aucune fréquence spatiale moyenne, caractéristique de la distribution des îlots, n'a pu être dégagée.

Un appareil interférométrique fonctionnant en lumière blanche, le Microsurf 3D de Fogale nanotech a alors été utilisé, permettant de déterminer la morphologie de surface des échantillons. De plus, avec l'aide du programme Mountain différents filtres et traitements d'images ont pu être appliqués afin de mettre en évidence et de faciliter la lecture du profil

ainsi extrait. Cependant, ici encore nous n'avons pas pu faire ressortir une fréquence commune caractéristique de la répartition des îlots.

Ceci nous a laissé penser que la microstructure de surface n'était pas seulement le fruit du processus de fragmentation, en particulier du traitement et du parcours des gouttes en vol, mais qu'elle dépendait, également de la cinétique de construction du dépôt.

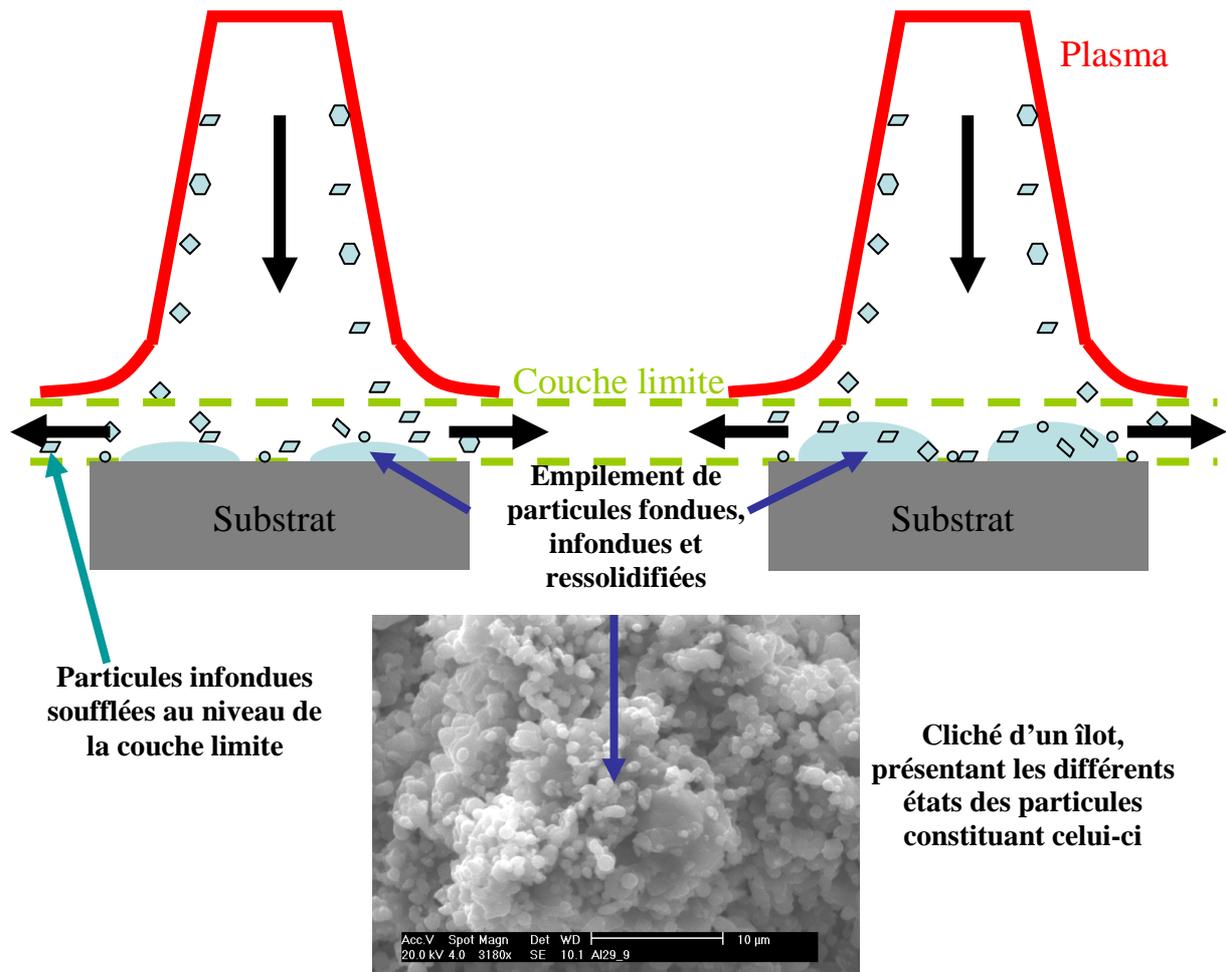


Fig. III-17 : Schéma de principe de la formation des îlots en cours de projection et micrographie de surface à fort grossissement afin de visualiser les agrégats constitués de particules fondues, infondues et resolidifiées.

Les îlots sont, en fait, constitués d'agrégats de particules fondues (lamelles), infondues (grains anguleux) et resolidifiés (grains sphériques). En effet, nous avons vu que beaucoup de particules non ou mal traitées se déposaient à la surface du substrat et au sein du dépôt en

formation. Celles-ci seront alors soufflées au niveau de la couche limite, « coulant » ainsi le long de la surface. Certaines d'entre elles seront alors éjectées du substrat alors que d'autres se retrouveront piégées par les particules fondues en cours de solidification construisant ainsi, passe après passe, cette structure en forme d'îlots (voir figure III-17). Cette morphologie particulière de surface est donc reliée à la microstructure interne de la couche et par conséquent, au rapport T.

Remarque : Comme l'a montré Rayleigh [89], un jet liquide se fragmente naturellement en goutte avec une distance caractéristique de fragmentation, L. Cependant, l'écoulement plasma présente une fluctuation de sa tension d'arc d'environ 5 kHz entraînant, par conséquent, une fluctuation de son enthalpie ainsi que de sa pression. Nous avons donc une émission acoustique d'environ 5 kHz qui se propage dans toutes les directions en sortie de la torche plasma. Cette onde sonore pourrait alors interagir avec l'injecteur en favorisant la fragmentation du jet de suspension avant pénétration au sein de l'écoulement plasma. Ainsi, la longueur de fragmentation pourrait être réduite. Or, la fragmentation du jet de suspension, suivit du parcours des particules solides contenues, influence directement les propriétés du dépôt final. C'est pourquoi, il serait judicieux de vérifier ce point lors de travaux ultérieurs.

III. 1. 4. 3. Deuxième hypothèse : fonction du rapport T

Ainsi, les îlots semblent se construire au fur et à mesure de l'élaboration de la couche. Ils seraient donc fonction de la quantité de matière projetée. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des micrographies de surface de dépôts d'alumine pour différents temps de projection (nombre de passes). Les résultats sont exposés sur la figure III-18, et nous montrent bien que cette structure particulière n'est pas due aux particules déposées lors de la dernière passe. En effet, si comme supposé précédemment, les îlots étaient dus à la fragmentation du jet de suspension (avec conservation de la fréquence d'émission des gouttes jusqu'à l'impact) alors, nous devrions observer une topologie de surface équivalente, quel que soit le nombre de passes. Au contraire, nous remarquons que les îlots apparaissent et se développent avec le temps de projection, c'est-à-dire, suivant la quantité de matière déposée. Ainsi, aux faibles nombres de passes, les îlots ne sont pas présents, ou très peu marqués en surface et, plus le

nombre de passes augmente, plus ceux-ci sont développés, dispersés sur toute la surface de l'échantillon et, ils deviennent de plus en plus volumineux. Par conséquent, plus le dépôt est épais, i.e., plus la quantité de matière déposée est importante, plus la croissance des îlots sera avancée.

De plus, les îlots sont constitués de trois catégories de particule R, I et F. Par conséquent, si T varie nous devrions obtenir différentes morphologies de surface caractérisant le développement des îlots. Nous avons donc observé l'évolution de la topologie de surface des dépôts réalisés par SPS en modifiant certaines conditions expérimentales, liées au rapport T, comme le taux de charge ou la distance de projection (voir figure III-19). Nous constatons que, quelque soit le paramètre flottant (NP, DP, TC, VP), la surface des dépôts présente une évolution croissante des îlots, suivant l'augmentation de celui-ci. Le développement des îlots en fonction du taux de charge confirme leur lien avec la quantité de matière déposée et l'épaisseur du dépôt. Cependant, nous remarquons que la croissance des îlots s'accroît aussi en fonction de la distance de projection.

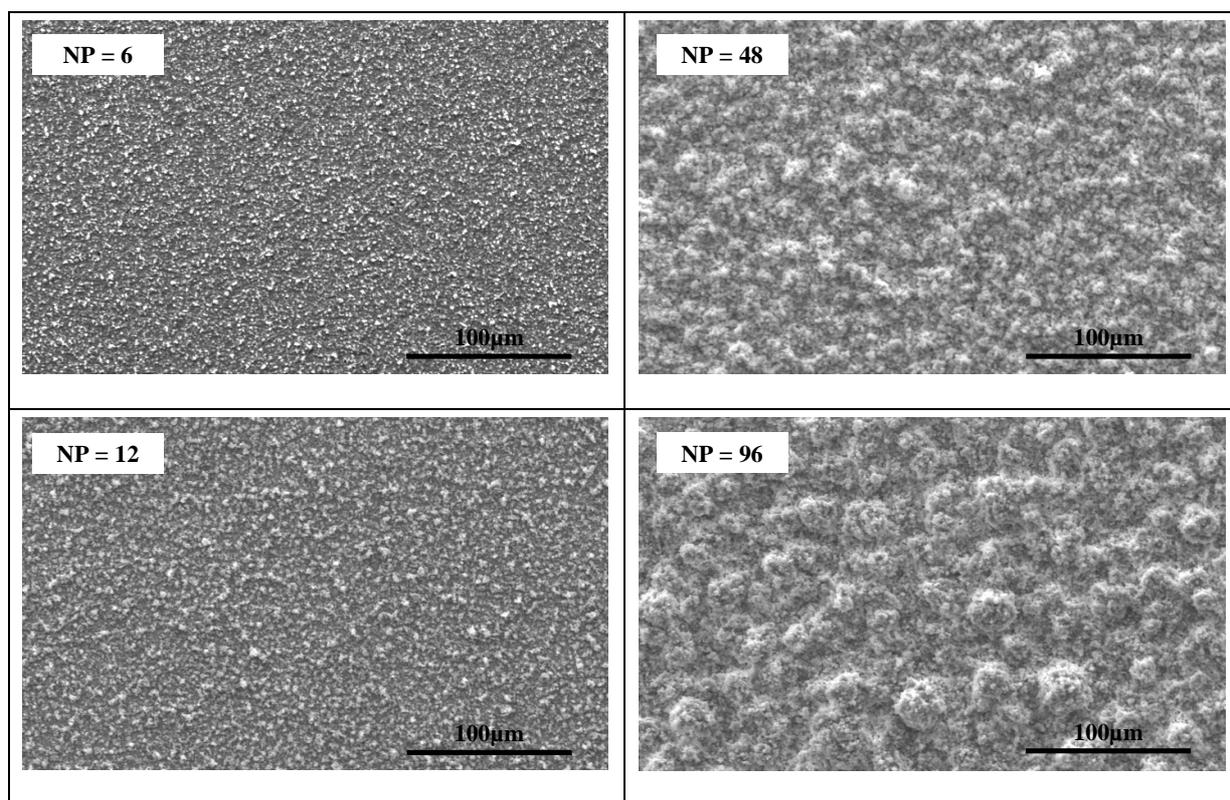


Fig. III-18 : Evolution de la morphologie de surface et observation du développement des « îlots » de dépôts d'alumine réalisé par SPS pour différents nombres de passes (Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, $\dot{h} = 13,4 \text{ MJ.kg}^{-1}$, DP = 40 mm, VP = 1 m.s⁻¹, TC = 20%).

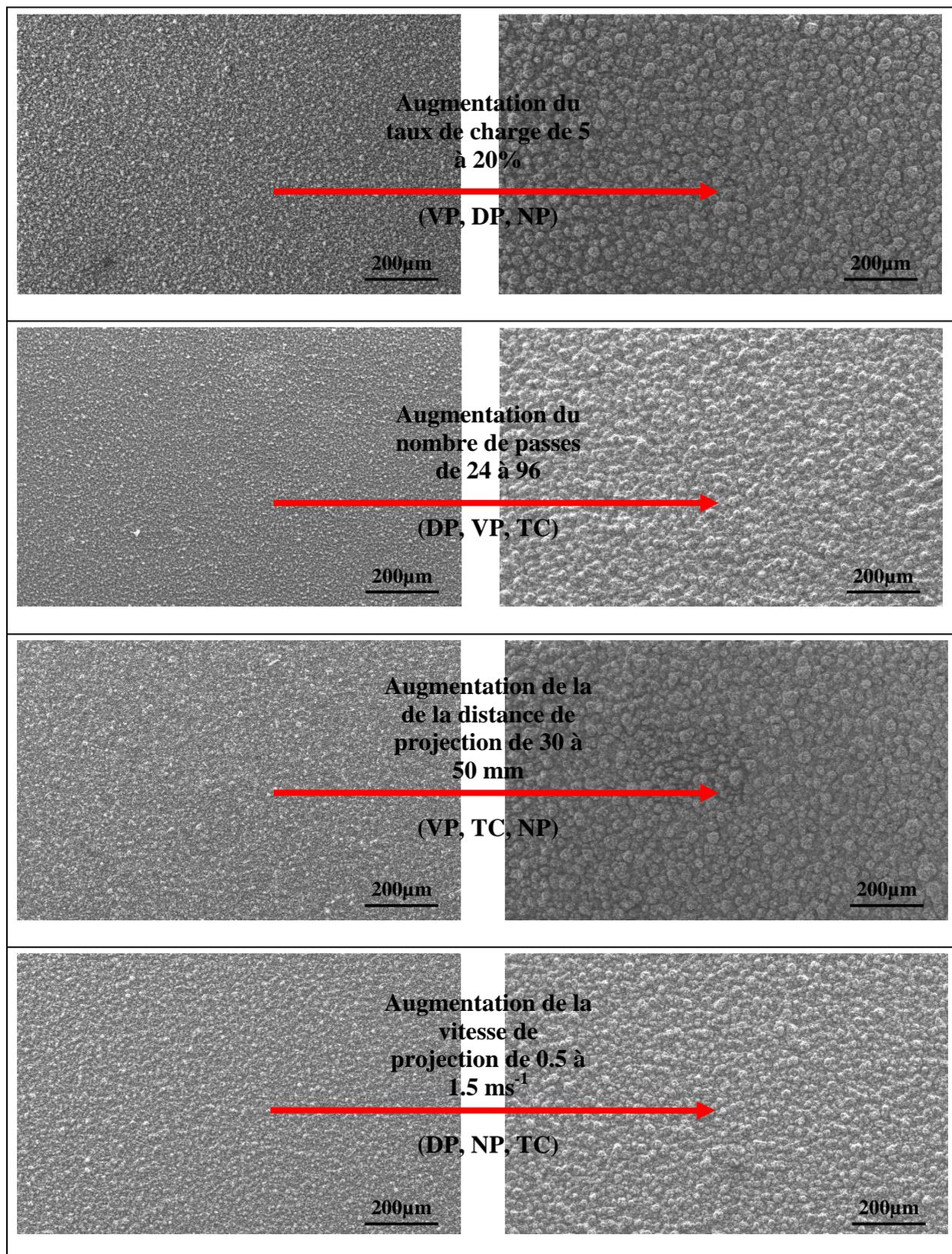


Fig. III-19 : Observation MEB de l'évolution de la surface de dépôt d'alumine pour différentes conditions de projection, modifiant le rapport T, passant respectivement d'une faible à une forte valeur (Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, $\dot{h} \approx 9,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$).

Or, dans ce cas là, nous n'avons pas une quantité de matière déposée plus importante aux grandes distances de tir, mais une évolution de la microstructure qui devient, certes plus épaisse, mais aussi beaucoup plus poreuse et décohésive du fait de l'augmentation du taux de particules mal traitées. Ceci nous prouve que les îlots sont liés, non seulement à l'épaisseur du dépôt, mais aussi et surtout à la quantité de particules infondues et resolidifiées dont la probabilité de piégeage au sein de la structure croît avec l'épaisseur, ce qui augmente les points d'ancrage et de stagnation de l'écoulement. Ainsi, une augmentation du taux de charge, de la distance de projection ou du nombre de passes entraîne un accroissement du ratio T conduisant à la formation d'une microstructure de plus en plus poreuse et irrégulière suivit par le développement des îlots en surface.

De plus, nous remarquons que l'augmentation de la vitesse de projection est aussi suivie par le développement, de plus en plus prononcé, des îlots. D'après ce que nous venons de voir, cela signifie donc que T est fonction de la vitesse linéaire de défilement du porte échantillons, et, par conséquent que plus cette vitesse est élevée, plus la quantité de particules mal traitées au sein du dépôt est importante et la microstructure poreuse et décohésive. Ceci est confirmé par l'observation en coupe, de dépôts obtenus à 0,5 et 1,5 ms^{-1} , qui présentent une évolution de la porosité et des irrégularités de surface suivant la vitesse de projection (voir figure III-20). Ceci peut être expliqué de différentes façons. Tout d'abord, par un recouvrement plus ou moins homogène de l'échantillon à revêtir.

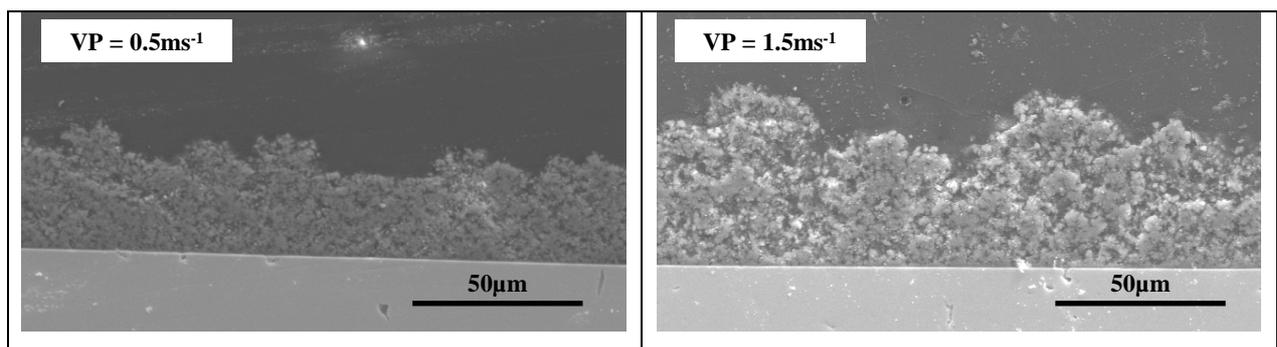


Fig. III-20 : Observation de l'augmentation de la porosité et de la décohésion de la structure en fonction de la vitesse de projection (Ar-He 30 / 30 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$, $h \approx 10,5 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, DP = 40 mm, TC = 20%).

En effet, aux grandes vitesses de projection, les particules impactent seulement en certains points de la surface du substrat permettant ainsi la création de lieux préférentiels

d'impact et d'accroche pour les prochains grains fondus. Nous pouvons alors penser que la multiplication du nombre de passes, suivit par l'augmentation des particules mal traitées, arrivant au sein de la couche en formation, engendre la croissance des îlots dont la base correspondante est définie par ces sites de prédilection. En revanche, aux faibles vitesses de projection, les particules mal traitées sont soufflées de façon plus efficace au niveau de la couche limite limitant ainsi leur présence au sein du dépôt. De plus, ces vitesses peu élevées entraînent de forts transitoires de températures. Localement nous atteindrons alors des températures très élevées permettant, à priori, un meilleur étalement et refroidissement du grain, contrairement aux grandes vitesses de passages, où la température de la couche en construction n'est pas maintenue à une valeur assez élevée pour permettre le bon étalement des particules fondues impactant.

III. 1. 5. Analyse par diffraction des rayons X de dépôts SPS

Nous avons réalisé une analyse par diffraction aux rayons X de la poudre initiale d'alumine (P152 SB) et de deux dépôts ; l'un élaboré à l'aide d'un plasma Ar-H₂ (DP = 50 mm) et l'autre utilisant un mélange Ar-He (DP = 40 mm), présentant tout deux une enthalpie voisine. Les deux couches ont respectivement été conçues sur substrat en inox et en fonte. Les résultats sont présentés sur la figure III-21.

Tout d'abord, nous remarquons sur ce graphique la présence au sein du dépôt d'alumine alpha et gamma. Classiquement, avec les très hautes températures atteintes par les poudres, suivies par le refroidissement rapide au niveau du substrat, nous obtenons, par projection thermique, des couches d'alumine composées de lamelles plus ou moins bien étalées, présentant une structure gamma. Alors, comment se fait il que nous observions la présence d'alumine alpha ? Plusieurs hypothèses peuvent être avancées afin d'expliquer la présence de cette phase au sein du dépôt.

En premier lieu, elle peut être liée à la quantité importante de poudre infondue piégée au sein du dépôt, qui est identique à la P152 SB projetée : du corindon. Cette hypothèse est en accord avec les micrographies de dépôts préalablement réalisées, où la présence de grains anguleux était observée au sein de la microstructure et au creux des fissures, comme le montre, par exemple, la figure III-11.

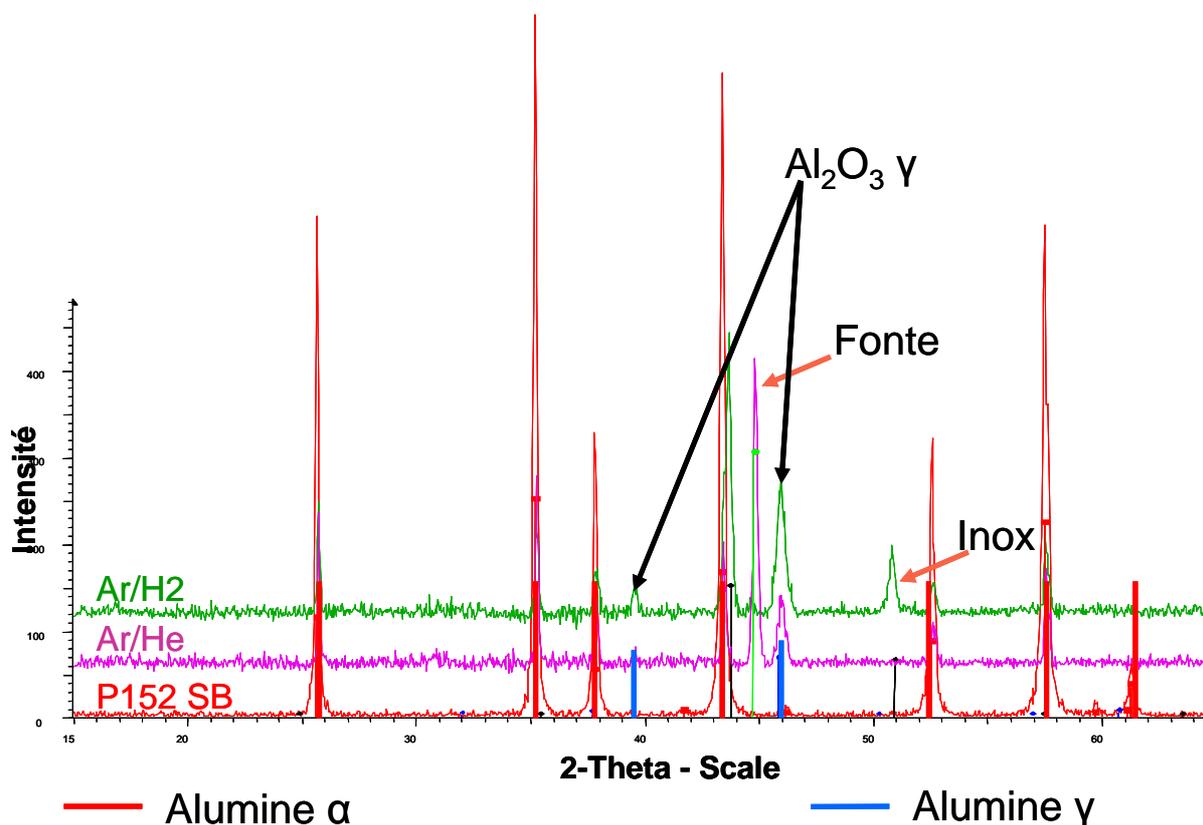


Fig. III-21 : Spectre de diffraction X de la poudre d'alumine initiale (P152 SB) et de deux dépôts, l'un obtenu à l'Ar-He (DP = 40 mm) et l'autre à l'Ar-H₂ (DP = 50 mm), ($\hbar \approx 10 \text{ MJ.kg}^{-1}$, VP = 1 m.s⁻¹, TC = 20%).

Une autre explication découle du traitement thermique de la couche en formation. En effet, la cinématique de projection, en particulier du fait de la faible distance séparant la torche plasma du substrat, impose l'apport d'un flux thermique important (compris entre 10 et 30 MW.m⁻²), du plasma à l'échantillon et au dépôt en formation, ce qui tend à garder les particules sous un état fondu, en cours de projection, leur permettant, de part un temps de refroidissement plus long, de retrouver leur structure initiale, de type alpha.

Enfin, la présence de cette forme d'alumine au sein du dépôt peut être le fruit de germes alpha piégés au creux de grains gamma. Dans ce cas là, les particules n'ont été que partiellement fondues par le plasma et lors du refroidissement, la structure au cœur, de type alpha, se propage dans tout le grain donnant lieu à la présence d'alumine alpha au sein du dépôt.

De plus, nous pouvons observer sur le graphique de la figure III-21, les pics caractéristiques du fer correspondant respectivement aux deux substrats utilisés, l'acier inoxydable (316L) et la fonte (FT18), et ce, quelles que soient les conditions de projection.

Or, les dépôts réalisés présentent une épaisseur d'une trentaine de microns ne permettant pas aux rayons X d'analyser la structure sous jacente. De plus, lors d'analyses spectrométrique par dispersion d'énergie des rayons X (EDS), des dépôts en coupe, Fe n'est pas observé au sein de la microstructure, excepté à l'interface dépôt / substrat. Par conséquent, même si le substrat et la couche en formation sont soumis à un fort flux thermique ($10 < \phi < 30 \text{ MW.m}^{-2}$), la diffusion de l'élément Fe, en supposant que le mécanisme s'amorce, ne se localisera que dans une zone très proche du substrat ($< 1 \mu\text{m}$). La présence de ces pics confirme, en fait, la microstructure des couches précédemment observées, où l'on remarquait une morphologie de surface composée de « collines » et de « vallées ». Ce relief particulier, couplé à une microstructure relativement poreuse, permet alors au faisceau de rayons X d'identifier la surface du substrat au niveau des vallées où, pour certaines d'entre elles, l'épaisseur atteinte, par la matière déposée, ne dépasse pas les quelques microns, comme le montre la figure III-22, représentant la topologie de surface obtenue par analyse interférométrique en lumière blanche.

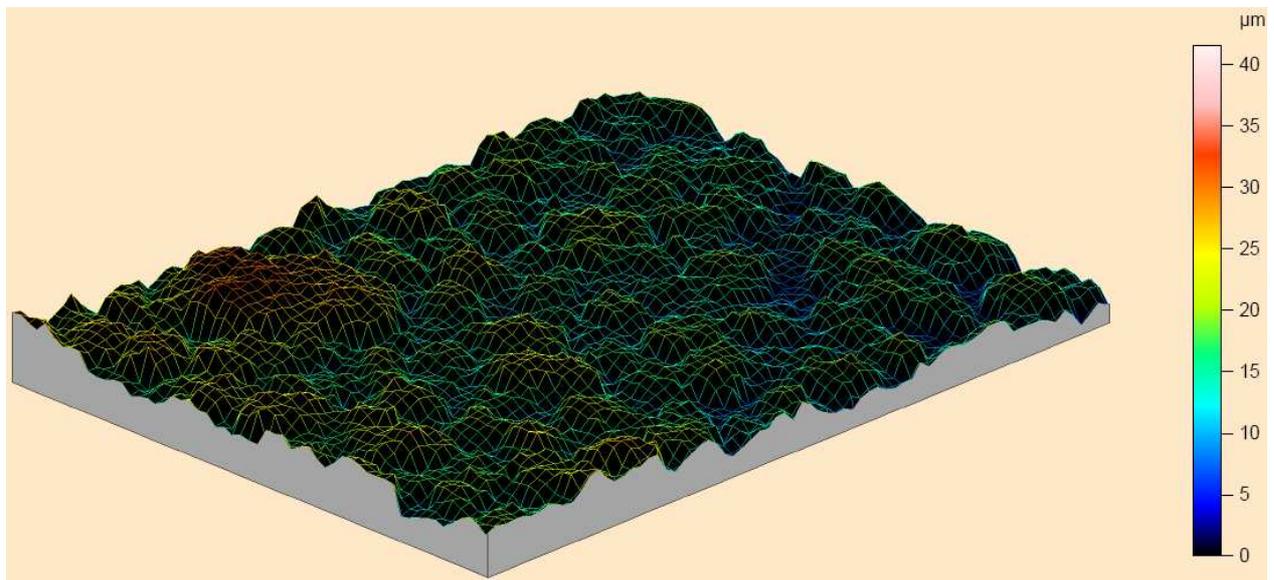


Fig. III-22 : Topographie de surface obtenue par interférométrie en lumière blanche d'un dépôt d'alumine (P152 SB), Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, $h \approx 10 \text{ MJ.kg}^{-1}$, VP = 1 m.s⁻¹, TC = 20%, DP = 40 mm.

III. 1. 6. Premières conclusions sur l'architecture des dépôts obtenus par SPS

Le procédé de projection plasma de suspension à la pression atmosphérique permet d'élaborer des dépôts relativement fins, de l'ordre de quelques dizaines de micromètres, adhérant sur surface polie ou rugueuse. Les couches ainsi réalisées présentent une microstructure particulière, caractéristique de notre procédé, de type granulaire et, évoluent qualitativement suivant le rapport T. Elles sont ainsi composées de particules partiellement ou totalement fondues, d'infondues, et enfin, de grains resolidifiés avant impact. Ces deux derniers types de particules sont sources d'hétérogénéités et, leur abondance relative est fonction des conditions opératoires, comprenant d'une part, les propriétés du jet plasma et la configuration d'injection et, d'autre part, les paramètres cinématiques, comme la distance ou la vitesse de projection. Une croissance de T correspond à une augmentation de la quantité de particules mal traitées au sein du dépôt ce qui conduit à la formation d'architectures poreuses et irrégulières. Ainsi, il semble possible de réaliser des couches aux structures différentes selon les paramètres expérimentaux utilisés.

De plus, la surface des dépôts SPS se caractérise par un relief particulier, également spécifique au procédé, où nous pouvons observer la présence d'îlots dispersés de façon plus ou moins homogène. Le développement de ces îlots, constitués d'amas de particules (fondues, infondues et resolidifiées), est relié d'une part, aux conditions de projection (donc au rapport T) et d'autre part, à la microstructure interne de la couche. En effet, on observe systématiquement qu'une surface au relief peu accidenté est caractéristique d'un dépôt fin, relativement dense et homogène sur toute la surface de l'échantillon, alors qu'une surface tourmentée, décrite par la croissance importante des îlots, correspond à une couche épaisse, poreuse, présentant une architecture très hétérogène.

L'objectif final de ces travaux est d'élaborer des dépôts à gradient de propriétés, notamment en terme de porosité et de composition et ce, de manière reproductible. Pour cela nous avons poussé plus en avant l'étude de l'évolution de la microstructure des couches SPS, en réalisant une analyse systématique de cordons, obtenus pour différentes conditions de projection et, en particulier, en fonction des paramètres cinématiques. En effet, à part l'optimisation des paramètres d'injection de la suspension associée à son traitement par l'écoulement plasma, l'étude des cordons, qui influencent directement la microstructure du dépôt final, permet, en partie, de comprendre comment se construit le dépôt et, ainsi

d'optimiser les conditions opératoires, afin d'obtenir des dépôts aux propriétés définies et reproductibles. De part notre contrôle des paramètres plasma et d'injection, il nous sera possible de discriminer chacun des paramètres et d'observer, de façon relativement distinct, leur influence sur l'évolution de la microstructure.

III. 2. Etude sur les cordons

Dans cette partie, le choix de la composition de gaz plasmagènes de référence s'est porté sur le mélange Ar-He plutôt que sur l'Ar-H₂, pour une meilleure stabilité de l'arc, ce qui entraîne un traitement plus régulier des particules injectées. Ainsi, nous limiterons une partie des artefacts qui apparaissent au sein du dépôt et qui sont consécutifs aux instabilités du procédé.

Cette étude, semi quantitative, sur les cordons a des objectifs multiples :

- déterminer l'influence des paramètres cinématiques sur la qualité et la reproductibilité des dépôts
- obtenir des tendances d'évolution de la microstructure en fonction des paramètres de projection
- définir l'impact de la cinématique sur l'apparition des îlots
- réaliser des couches d'alumine le plus dense possible
- sélectionner les paramètres opératoires pertinents afin d'élaborer des dépôts à gradient de propriétés
- réaliser un protocole robuste afin d'obtenir des dépôts aux propriétés reproductibles

En effet, l'étude des cordons constitue un complément des travaux antérieurs [78, 79, 85 – 88, 91, 93, 97] et, permet d'estimer l'impact des paramètres expérimentaux sur la qualité des dépôts car ces derniers sont l'aboutissement du recouvrement et de l'entrelacement successifs des cordons uniques et devraient donc, en toute logique, suivre la même évolution que celle des cordons.

III. 2. 1. Etude des paramètres cinématiques

III. 2. 1. 1. Aspect général

Le profil typique des cordons associé à leur microstructure est représenté sur la figure III-23. Ce profil a été obtenu pour un nombre élevé de passes (150) afin d'assurer une bonne observation des phénomènes se produisant en périphérie du cordon. Nous remarquons que le matériau déposé présente des architectures distinctes selon sa localisation au sein de la distribution, assimilée à une gaussienne. Au niveau de l'axe du profil, le cordon est relativement dense et cohésif. Il présente, cependant, quelques irrégularités de surface, typique des dépôts par voie SPS, mais l'ensemble reste relativement homogène. En revanche, de part et d'autre du centre du cordon, la microstructure du matériau déposé devient de plus en plus poreuse et la topologie de surface de plus en plus irrégulière, jusqu'en périphérie du profil (au niveau des ailes de la fonction gaussienne) où il ne reste pratiquement plus que des particules mal traitées se présentant sous forme de bille ou de grains anguleux. En effet, même si le centre du cordon est principalement constitué de lamelles bien étalées (F) ainsi que de particules plus ou moins bien fondues, les bords sont essentiellement composés d'un empilement de particules I et R entraînant la formation d'une couche poudreuse et peu cohésive.

Les bords et la surface du cordon sont donc recouverts de grains anguleux, I, et de grains sphériques, R, (voir figure III-24) déposés lors du passage de la torche. Les grains anguleux (voir chapitre III. 1. 1.) proviennent des particules de plus grandes dimensions ou ayant voyagé en périphérie de l'écoulement plasma, conséquence d'une fragmentation prématurée ou, au contraire, tardive du jet de suspension. Ces particules seront alors peu accélérées et le transfert thermique plasma / particule sera insuffisant pour atteindre la fusion. Les grains sphériques, correspondant aux particules les plus petites, ont quant à eux une origine double. Ils résultent d'une part des particules ayant voyagé jusqu'au cœur du plasma, où elles ont été entièrement fondues, puis qui se sont resolidifiées, avant leur impact à la surface du substrat, du à leur fort transfert de chaleur massique qui présente une évolution décroissante fonction de la taille des particules. Plus la particule est petite plus le temps de resolidification est bref. En effet, quand nous passons d'un rayon moyen de $1\ \mu\text{m}$ à $0,01\ \mu\text{m}$, le rapport des temps de transfert thermique est de l'ordre de 1.10^6 .

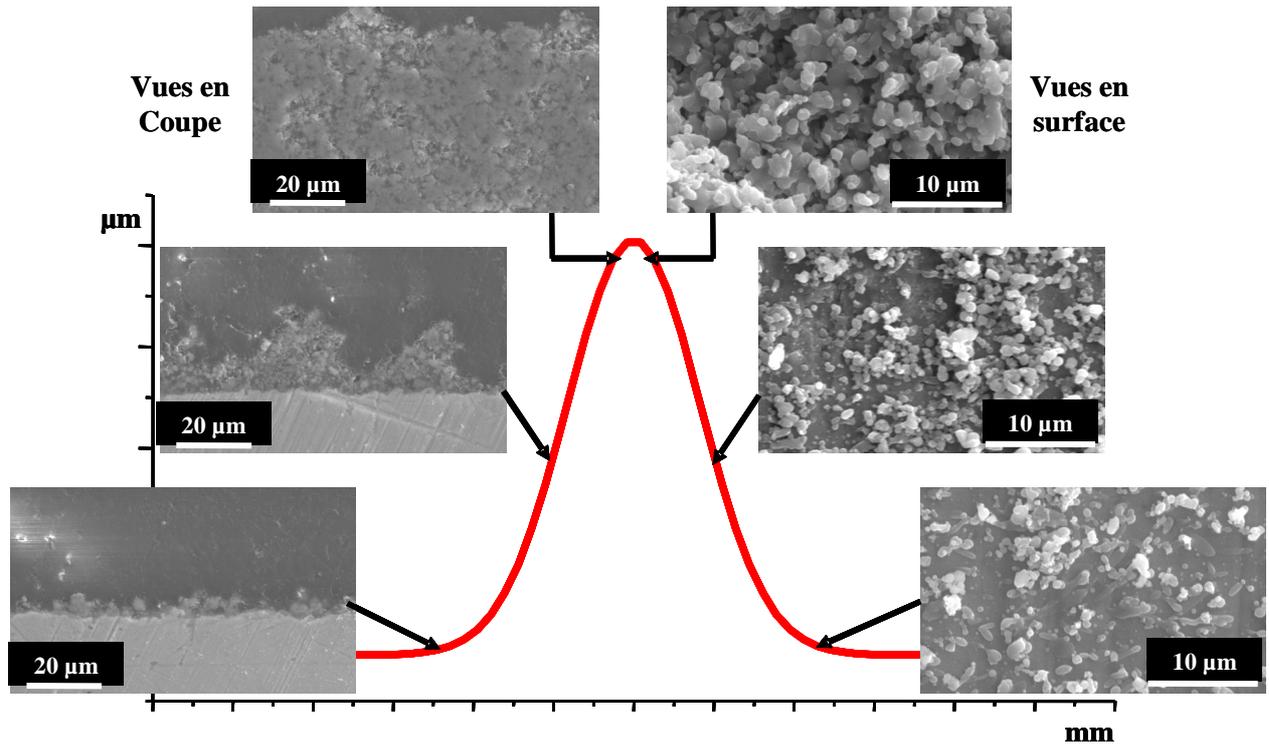


Fig. III-23 : Profil typique des cordons déposés par SPS associé à l'évolution de la microstructure en coupe et en surface.

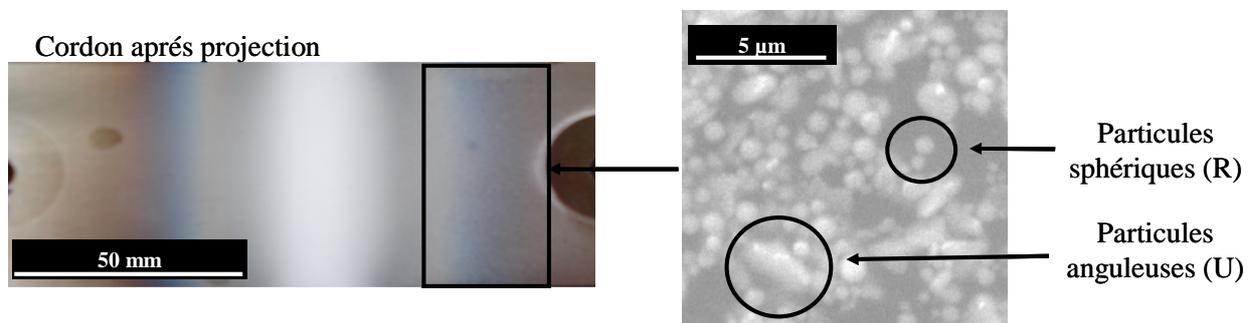


Fig. III-24 : Observation de la surface d'un cordon après projection et visualisation de la pellicule de particules mal traitées (I et R) recouvrant celui-ci.

D'autre part, les plus fines particules, pénétrant le jet plasma jusqu'aux régions les plus chaudes, peuvent alors être éjectées à nouveaux dans les zones froides, i.e., en périphérie du plasma par des mécanismes de thermophorèse ou par des phénomènes liés [142], provoquant ainsi la resolidification de la particule à cause de sa très faible inertie thermique. En effet, nous relevons la présence de particules sphériques au sein du matériau déposé même à une distance de projection de 30 mm. Or, à cette distance l'écoulement plasma est en contact direct avec le substrat et le dépôt en formation et, nous pouvons considérer que les gaz présentent toujours des températures très élevées (6000 – 8000 K) ne permettant pas aux

particules de se ressolidifier sans être éjectés en périphérie (vers les zones de plus basses températures) : les effets de thermophorèse ne sont donc pas négligeables dans nos conditions de projection. Par conséquent, nous supposons qu'une synergie prend place entre ces deux phénomènes entraînant la présence de « sphères » au sein de la microstructure du cordon.

De plus, de part et d'autre du cordon, parmi les particules anguleuses et sphériques se trouvent quelques particules fondues représentées par des lamelles étalées, généralement sous une forme ellipsoïdales (voir figure III-25). En effet, les petites particules R, I, F, sont sensibles à la déviation subît par l'écoulement plasma lors de son interaction avec le substrat. Elles pourront être soufflées au niveau de la couche limite et leur localisation d'impact présentera un décalage par rapport à l'axe central du jet plasma. Ce phénomène peut être caractérisé, en première approximation, par le nombre de Stokes (St).

$$St = \frac{\rho_p \cdot d_p \cdot v_p}{\mu \cdot e_{BL}} \quad [III.3]$$

où e_{BL} est l'épaisseur de la couche limite dynamique développée lors de l'impact du jet plasma à la surface du substrat.

Ainsi, pour $St < 1$ la particule ne traversera pas la couche limite développée à la surface du substrat et sera entraînée radialement suivant l'écoulement des gaz. En revanche, si $St \approx 1$, les particules impacteront à la surface de l'échantillon à recouvrir mais présenteront une déviation par rapport à l'axe d'injection de la suspension (confondue avec l'axe de la torche).

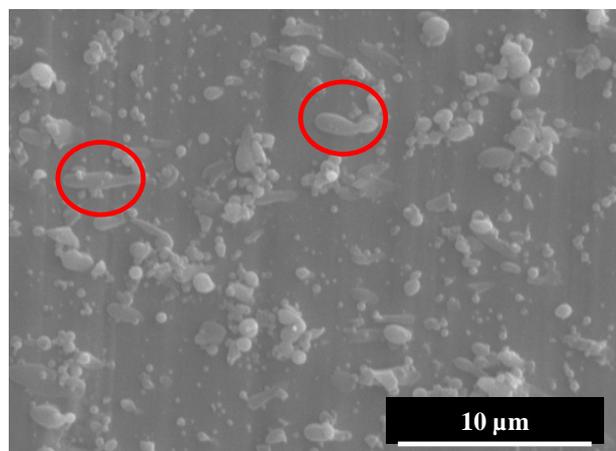


Fig. III-25 : Observation en périphérie du cordon de particules fondues sous forme de lamelle ellipsoïdale parmi des particules infondues et resolidifiées.

Les particules fondues présenteront alors un angle d'impact différent de 90° et, lors des mécanismes d'étalement et de refroidissement, elles prendront une forme elliptique. Enfin, pour des valeurs de $St \gg 1$, les particules seront peu influencées par l'« écrasement » du jet plasma contre la surface du substrat, s'écoulant de part et d'autre de celui-ci. Au contraire, elles impacteront l'échantillon à recouvrir sans être déviées de leur trajectoire au niveau de la couche limite.

Une estimation de la valeur du nombre de Stokes a été réalisée (voir tableau III-1) pour différentes tailles de particules (correspondant à la granulométrie de la poudre utilisée, la P152 SB), à différentes distances de projection (vitesse de particules à l'impact comprise entre 500 et 900 ms^{-1}), en considérant un jet plasma présentant une viscosité comprise entre $1,13 \cdot 10^{-4}$ et $1,36 \cdot 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et une vitesse en sortie de tuyère de $2000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ [133]. Les résultats sont en accord avec l'hypothèse précédemment évoquée. Nous remarquons, en effet, que plus la particule est petite et la distance torche / substrat élevée, plus la valeur du nombre de Stokes est faible. Ceci se concrétise par une plus grande déviation de la particule injectée, qui sera donc d'autant plus sensible au milieu environnant et suivra ainsi plus « volontairement » l'écoulement du jet plasma au niveau de la couche limite (voir figure III-26).

Ainsi, lors de la réalisation d'un cordon par SPS, nous envoyons sur le substrat et à la surface du matériau en formation, un flux de particules dont certaines sont fondues, d'autres partiellement ou complètement infondues, et d'autres encore fondues et resolidifiées.

Tab. III-1 : Evaluation du nombre de Stokes (à l'aide de l'équation [III.3]) à différentes distances et pour différentes tailles de particules.

Distance de projection (mm)	Tailles des particules (μm)	Nombre de Stokes
30	1,31	4,62E+02
	0,52	7,29E+01
	0,04	4,31E-01
40	1,31	3,96E+02
	0,52	6,24E+01
	0,04	3,69E-01
50	1,31	3,39E+02
	0,52	5,35E+01
	0,04	9,46E-02

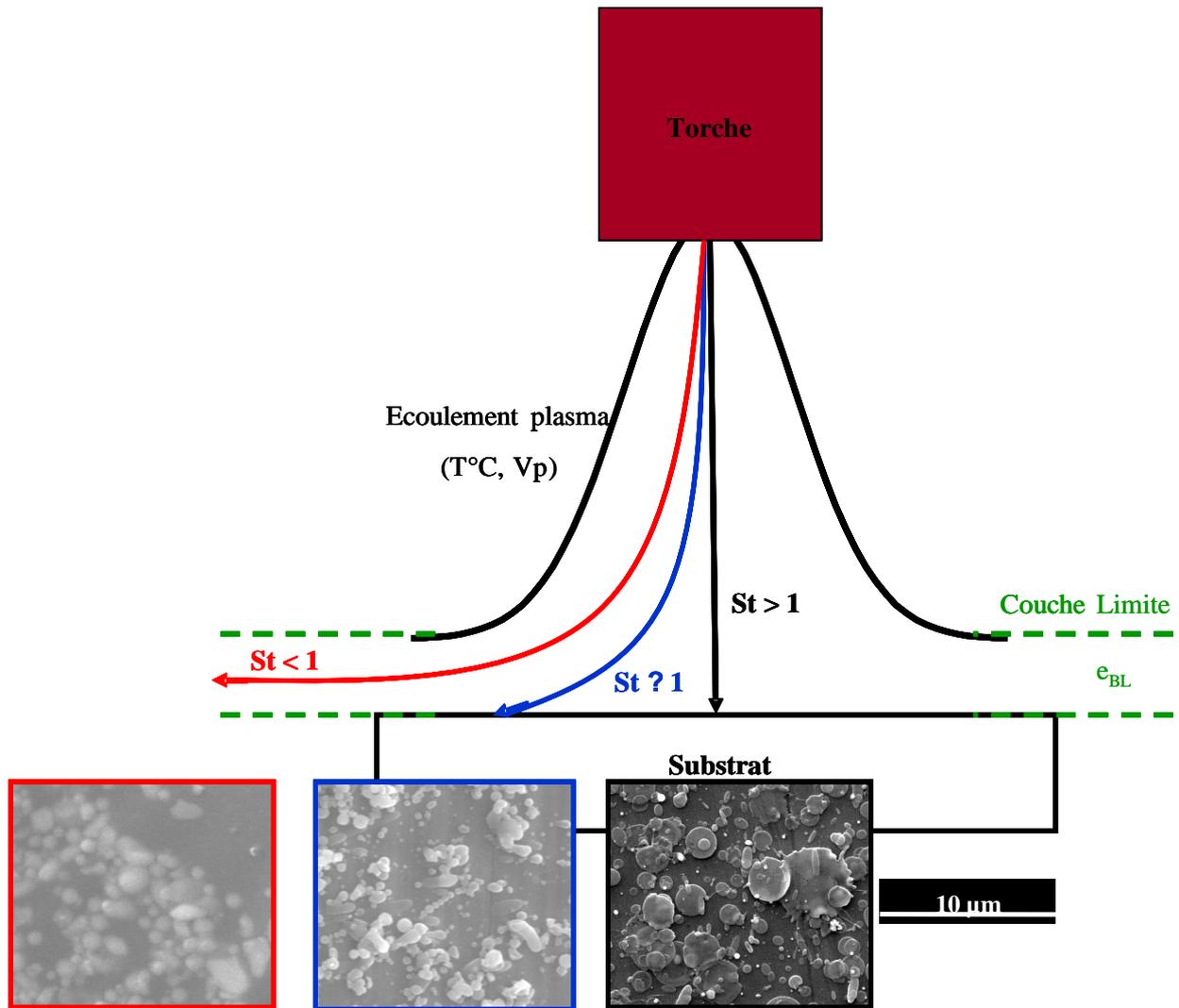


Fig. III-26 : Modification qualitative des trajectoires au sein du jet plasma et de l'impact des particules à la surface du substrat en fonction de leur nombre de Stokes.

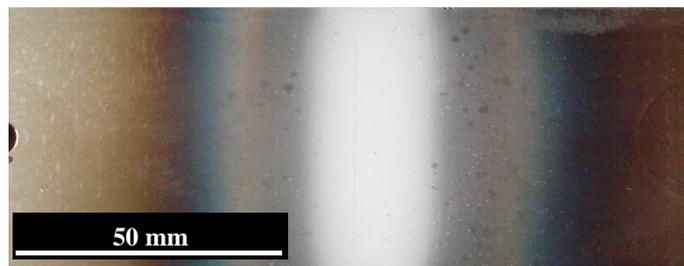


Fig. III-27 : Photographie de la surface d'un cordon après balayage des particules polluantes, visualisation du cordon (blanc) et des marques thermiques présentes de part et d'autre de celui-ci.

A leur impact à la surface de l'échantillon, soient elles adhèrent, soient elles sont balayées par le souffle du jet plasma. L'empilement successif de ces particules forme ainsi un

cordon unitaire, caractérisé par différents facteurs formes comme la hauteur, la largeur ou la dispersion, ainsi que par sa microstructure. Le dépôt final correspond alors à l'addition de plusieurs cordons, où le pas optimal de recouvrement est défini comme la largeur à mi hauteur d'un cordon unitaire. Le recouvrement des cordons, passes après passes, piège ainsi une partie des particules mal traitées, situées en périphérie ou à la surface de ceux-ci, entraînant une augmentation de la décohésion, de la porosité et des irrégularités du dépôt final ainsi réalisé. Une voie pour densifier la couche est donc d'éliminer, ou tout du moins, de limiter la présence de ces particules mal traitées. Par exemple, l'utilisation d'un cache, sous la forme d'une bague situé entre la sortie de tuyère et l'échantillon à recouvrir, masquant la périphérie du plasma permettrait de bloquer une partie des particules infondues ou resolidifiées. Une autre méthode est de limiter l'arrivée de ces particules au niveau du dépôt en construction en optimisant les paramètres de projection et, notamment les paramètres cinématiques.

Il est à noter que lors de l'étude des cordons, les particules parasites (R, I), présentant une faible adhésion, ont été balayées (à l'aide d'un jet d'air soufflé et d'une brosse à poils fins) de la surface avant tout relevé de profil. L'ensemble des résultats caractérisant le profil des cordons est synthétisé dans le tableau III-2.

Enfin, à la surface du substrat et, de part et d'autre du cordon, nous observons la présence de franges présentant un dégradé de couleurs (voir figure III-27). Elles correspondent aux marques thermiques caractéristiques qui apparaissent sur les surfaces métalliques lors de fortes montées en température du matériau. Elles représentent l'impact thermique subi par les différents échantillons lors de leurs passages successifs devant le jet plasma. Elles possèdent d'ailleurs, en première approximation, un axe de symétrie correspondant au prolongement de l'axe de la torche à plasma. Les couleurs des franges font partie d'un nuancé que les thermiciens connaissent, et qui nous informent qualitativement de la température atteinte par le matériau. Elles dépendent de la nature de celui-ci et, sont dues aux recombinaisons des éléments et à l'oxydation en surface, ainsi qu'à la modification de la structure interne et, aux contraintes appliquées lors de l'impact du jet plasma [143].

Tab. III-2 : Tableau répertoriant les différents paramètres définissant les caractéristiques du profil obtenu pour différentes conditions de tir, i.e., modification du nombre de passe, de la distance de projection et de la vitesse de projection (Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, Ø = 5 mm, h = 12 MJ.kg⁻¹).

Conditions opératoires		H [µm]	L [mm]	W [mm]	A [mm ²]	α [deg.]	Ra [µm]	Rz [µm]	
NP [-] (pour DP = 30 ou 40 mm, TC = 10% et VP = 1 ms ⁻¹)	76 30 mm	18,20	13,30	4,48	0,112	23,9	0,80	5,16	
	38 30 mm	7,85	13,70	5,25	0,052	24,5	0,42	3,36	
	152 30 mm	53,00	18,48	6,64	0,441	31,6	2,14	8,25	
	76 40 mm	16,10	16,60	6,70	0,135	22,5	1,17	6,53	
	38 40 mm	6,10	15,00	5,49	0,046	20,5	0,51	4,11	
	152 40 mm	58,50	17,40	7,47	0,548	23,5	2,90	10,56	
	VP [ms ⁻¹] (pour NP = 75, DP = 40 mm, TC = 10%)	1,5	18,80	12,80	4,80	0,120	17,7	1,20	6,92
		0,5	14,40	21,50	9,07	0,155	28,3	0,86	5,86

H = épaisseur
 L = largeur
 W = largeur à mi hauteur
 A = aire
 α = angle de dispersion

III. 2. 1. 2. Nombre de passes : NP

Les profils d'épaisseur normalisés obtenus pour différents nombres de passes (NP) sont représentés sur le graphique de la figure III-28 a). Lorsque le nombre de passes augmente, la hauteur atteinte par le profil est, naturellement, de plus en plus élevée. Cependant, comme le montre le graphique de la figure III-28 b), la croissance de la hauteur du profil en fonction du nombre de passes, présente une loi d'évolution linéaire pour les faibles nombres de passes (< 80). Ceci est confirmé par les différentes expériences réalisées à 30 et 40 mm qui montrent une bonne reproductibilité des mesures effectuées. Nous pouvons donc estimer, dans cette zone, la quantité de matière moyenne déposée par passe. Elle est par exemple estimée aux alentours de $0,22 \mu\text{m}$ par passe, pour une charge massique de 10% et une distance de projection de 30 mm. En revanche, la loi d'évolution linéaire disparaît pour les grands nombres de passes et, comme le montrent les deux expériences réalisées pour NP = 152, l'épaisseur déposée est plus forte que ce que prévoit l'évolution linéaire. En effet, au fur et à mesure que le nombre de passes augmente, il existe une forte déviation, par rapport à l'évolution linéaire, et nous ne savons pas, dans l'état de l'art, si c'est une évolution continue ou présentant un seuil au-delà duquel la loi de croissance linéaire n'est plus vérifiée.

En terme d'architecture (voir figure III-29), quand nous multiplions par deux le nombre de passes (de 76 à 152), nous ne doublons pas la l'épaisseur de matière déposée, signifiant bien que nous ne sommes plus dans le cadre d'une loi d'évolution linéaire. De plus, quand le nombre de passes augmente, la microstructure du cordon devient de plus en plus poreuse. Ceci est accompagné par le développement des irrégularités de surface. Nous passons, en effet, d'une rugosité moyenne (R_a) de $0,5 \mu\text{m}$ à $2,9 \mu\text{m}$, et R_z évolue de $4,1$ à $10,5 \mu\text{m}$ lorsque le nombre de passes varie de 38 à 152 (DP = 40 mm).

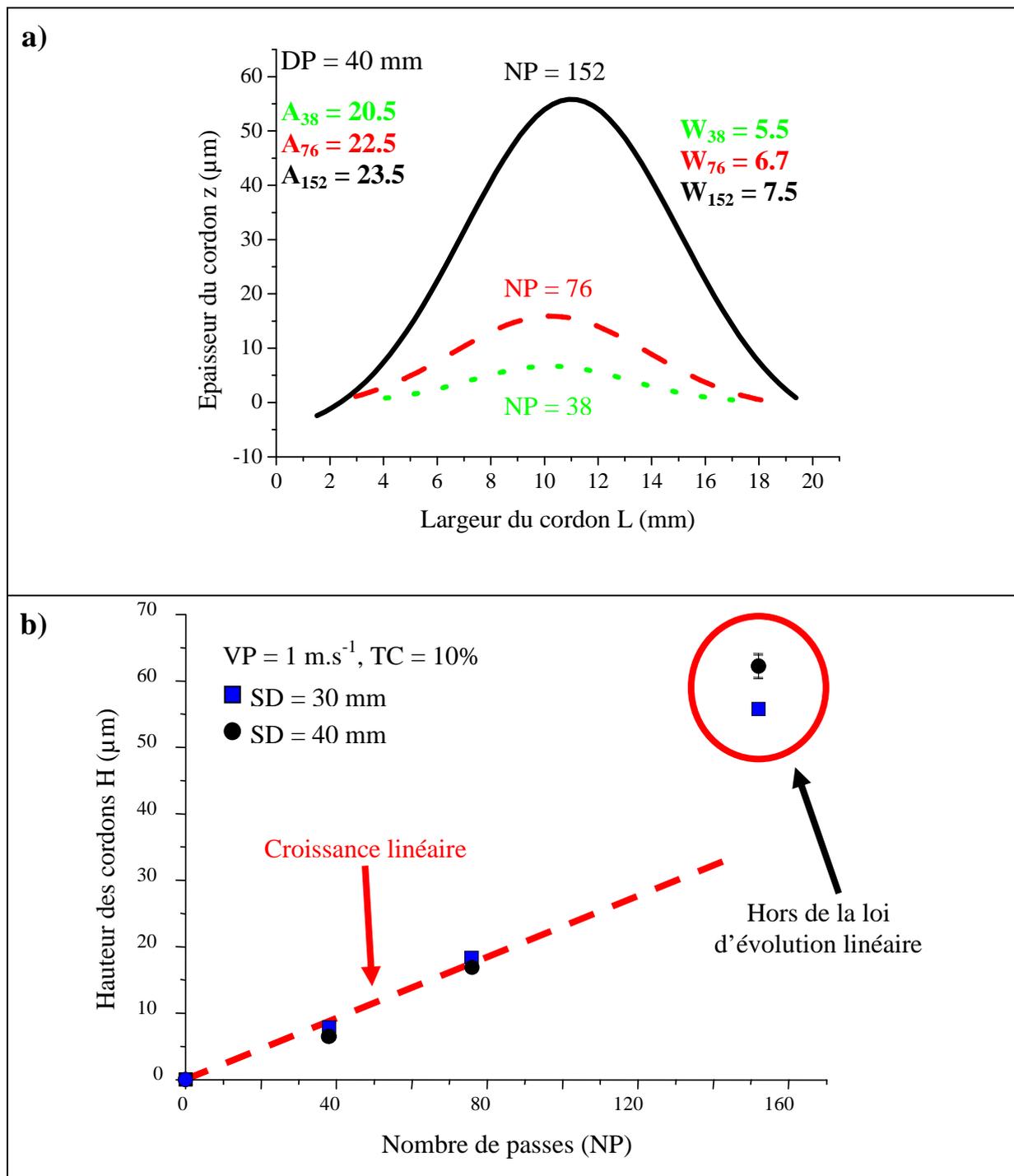


Fig. III-28: a) évolution du profil des cordons pour différents nombre de passes (SD = 40 mm) et, b) représentation de la loi d'évolution linéaire de l'épaisseur des cordons pour les faibles nombre de passes (Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, $h = 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$, VP = 1 m.s⁻¹, TC = 10%).

Ce phénomène peut être expliqué de la façon suivante. Quand le nombre de passes augmente, i.e., quand le temps de projection augmente, la température des échantillons atteint, voir dépasse les 500°C. Or, les plus petites particules (< 1 μm), comprenant entre autre les infondues et les grains resolidifiés, à cette température, peuvent adhérer à la surface des

cordons [141], générant ainsi des défauts d'empilement entre deux passes successives et, l'apparition de points d'ancrage, ou de sites préférentiels d'impacts et de piégeage pour les prochaines particules I et R. Ceci génère alors, au fur et à mesure de l'élaboration du cordon, d'une part, une augmentation du taux de porosité et, d'autre part, une augmentation de la rugosité de surface comme en témoigne la croissance des îlots lorsque le nombre de passes augmente. Ceci dénote le fait qu'aux grands nombre de passes, la cohésion entre les particules impactant et les lamelles prédéposées diminue.

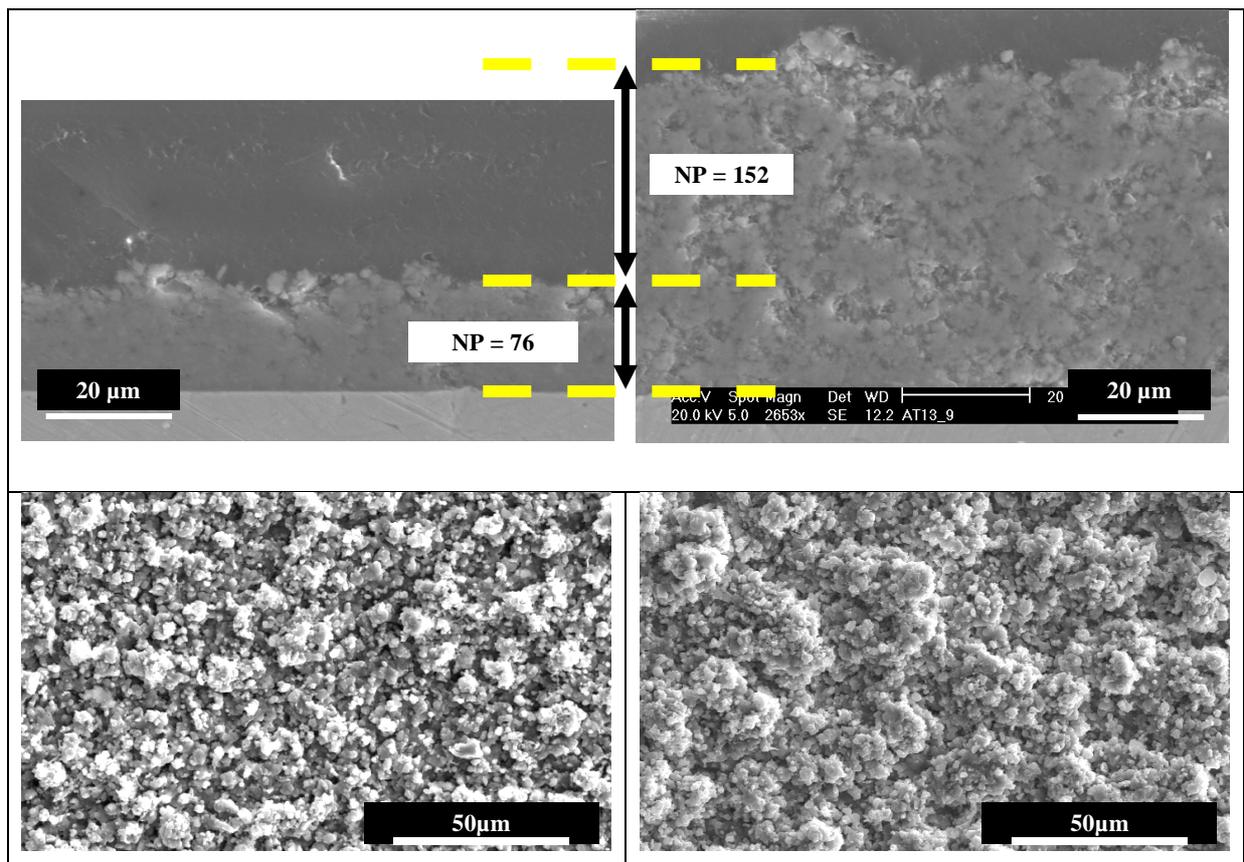


Fig. III-29 : Observation en coupe et en surface de l'architecture de cordons obtenus pour différents nombres de passes (Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, $\dot{h} = 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$, DP = 30 mm, VP = 1 m.s⁻¹, TC = 10%).

Enfin, ce phénomène peut être relié au rapport T. En effet, une augmentation du nombre de passes entraîne, intrinsèquement, une augmentation de la quantité de particules mal traitées au sein du matériau déposé générant ainsi un taux de porosité élevé et le développement des îlots en surface. Le rapport T n'est donc pas un témoignage des effets en vol seuls.

III. 2. 1. 3. Influence de la distance de projection : DP

La figure III-30 présente l'évolution du profil des cordons en fonction de la distance de projection (DP). Nous notons que la variation de la forme du profil ne suit pas une croissance linéaire. En fait, la distance de projection est directement liée au rendement de dépôt. Elle présente un maximum, dans nos conditions de tir, pour une distance de projection de 30 mm, avec une épaisseur déposée par passe supérieure à $0,2 \mu\text{m}$. En revanche, elle chute de façon brutale à 50 mm pour atteindre une valeur proche de zéro (le profilomètre n'ayant capturé quasi aucun signal), démontrant l'effet critique de la distance de tir dans le procédé SPS. Le pas de recouvrement est, quant à lui, compris entre 4,5 et 6,7 mm quand nous passons respectivement de 30 à 40 mm.

Nous remarquons aussi, que la largeur du cordon déposé et le décalage du centre de masse par rapport à l'axe de la torche augmentent avec la distance de projection. Nous passons en effet, d'un offset, h , d'environ 1 à 2 mm et, la largeur augmente de 1 à 3 mm, quand nous passons d'une distance de projection de 30 à 40 mm. Cette évolution n'est pas surprenante. En effet, comme le montrait le schéma de la figure II-28, plus la distance de projection est élevée est plus le cône de dispersion des particules est large et, la déviation par rapport à l'axe d'injection est importante.

De plus, comme la distance de projection augmente, le nombre de particules infondues et resolidifiées qui arrivent à la surface du substrat augmente (T croît). Ceci est principalement dû à l'augmentation de l'effet des instabilités du procédé (fluctuations du jet plasma, faible inertie thermique des particules, dispersion granulométrique, etc.) sur la morphologie du matériau déposé. Par exemple, l'augmentation de la DP entraîne l'augmentation du temps de résidence des particules au sein du jet plasma. Ainsi, à une fréquence donnée des fluctuations de la tension d'arc, les particules en « voient » un plus grand nombre ce qui augmente la dispersion du traitement. La topologie de surface du cordon, aux grandes distances de projection, devient alors irrégulière.

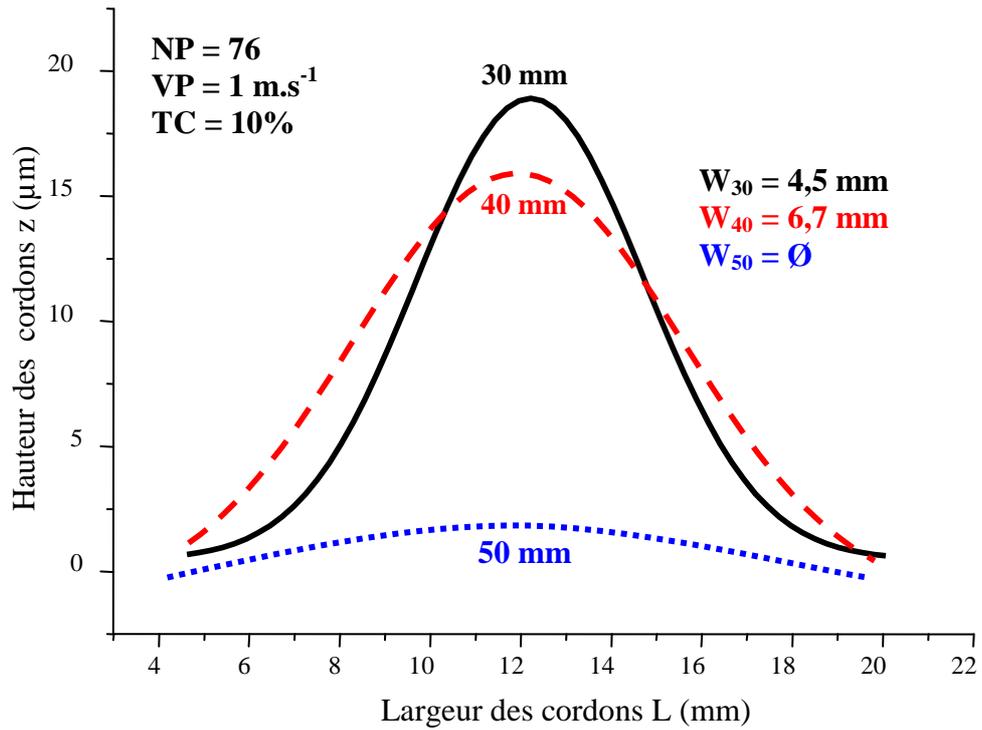


Fig. III-30 : Evolution du profil des cordons pour différentes distances de projection (DP = 30, 40 et 50 mm, Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, h = 12 MJ.kg⁻¹, VP = 1 m.s⁻¹, TC = 10%).

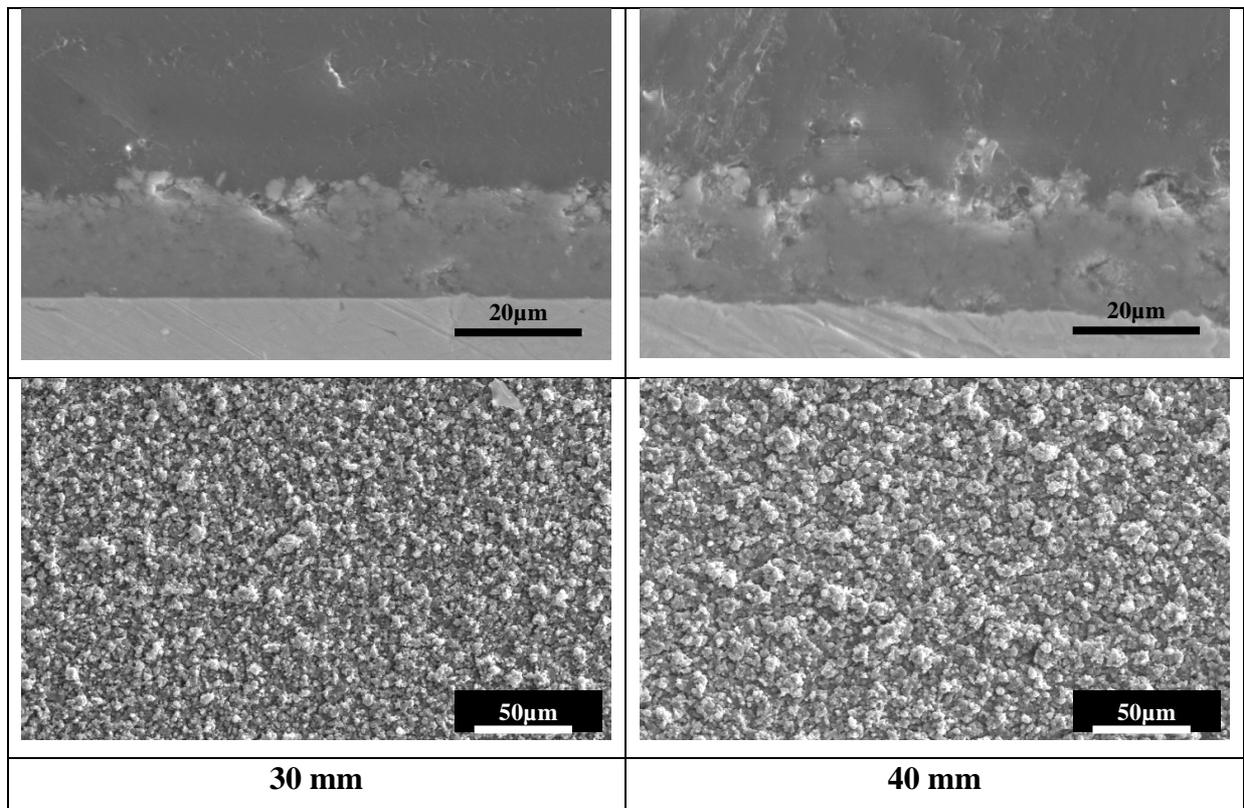


Fig. III-31 : Observation en coupe et en surface de l'architecture de cordons obtenus pour différentes distances de projection (Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, h = 12 MJ.kg⁻¹, NP = 76, VP = 1 m.s⁻¹, TC = 10%).

En effet, quelque soit le nombre de passes, nous observons systématiquement une augmentation des valeurs de Ra et de Rz, lorsque la distance de projection augmente (de 30 à 40 mm). Cette augmentation de la rugosité est accompagnée par la croissance des îlots et, une microstructure de plus en plus poreuse et de moins en moins cohésive (voir figure III-31).

Enfin, le flux thermique transféré au substrat est fonction de la distance de projection et, une augmentation de celle-ci provoque une décroissance du flux, comme en témoignait le graphique de la figure II-17. Cependant, aux faibles distances de tir, celui-ci reste très élevé, et même si la température moyenne atteinte par les échantillons en cours de réalisation est estimée aux alentours de 500 – 600°C, températures insuffisantes à l'apparition de mécanisme de frittage in situ, nous pouvons penser qu'un tel flux, associé à de forts impacts thermiques (centre du jet plasma, impact des particules fondues) puisse maintenir, de façon transitoire et très localisée, les particules sous un état fondu, permettant ainsi, l'obtention d'un dépôt plus dense. Cette hypothèse a été confirmée lors de la réalisation d'un dépôt à très faible distance de projection (≈ 20 mm), où nous observons la refusion du matériau déposé (voir figure III-55).

III. 2. 1. 4. Influence de la vitesse de projection : VP

Nous remarquons, en première approximation, que les critères de taille et de forme, décrivant le profil du cordon, évoluent de façon linéaire avec la vitesse de projection (VP), i.e., la vitesse linéaire du porte échantillon (voir figure III-32). Nous notons, par exemple, une évolution de l'épaisseur du cordon (H), de la largeur à mi hauteur (W) ou de l'angle de dispersion (α). L'augmentation de la vitesse de projection provoque la décroissance de ces facteurs qui entraîne une diminution de l'aire de la section ($\approx L \times H$) du cordon et, par conséquent, une baisse du rendement de dépôt. Ce phénomène est accompagné par une architecture de plus en plus poreuse et de moins en moins cohésive (voir figure III-33).

Les irrégularités de surfaces présentent quant à elles, une rugosité voisine (légère augmentation de Ra et Rz pour $VP = 1,5 \text{ m.s}^{-1}$) quand la vitesse de projection évolue de 0,5 à $1,5 \text{ m.s}^{-1}$. En effet, aux vitesses de projection élevées, les particules mal traitées ne seront pas efficacement éliminées du cordon en formation, au niveau de la couche limite.

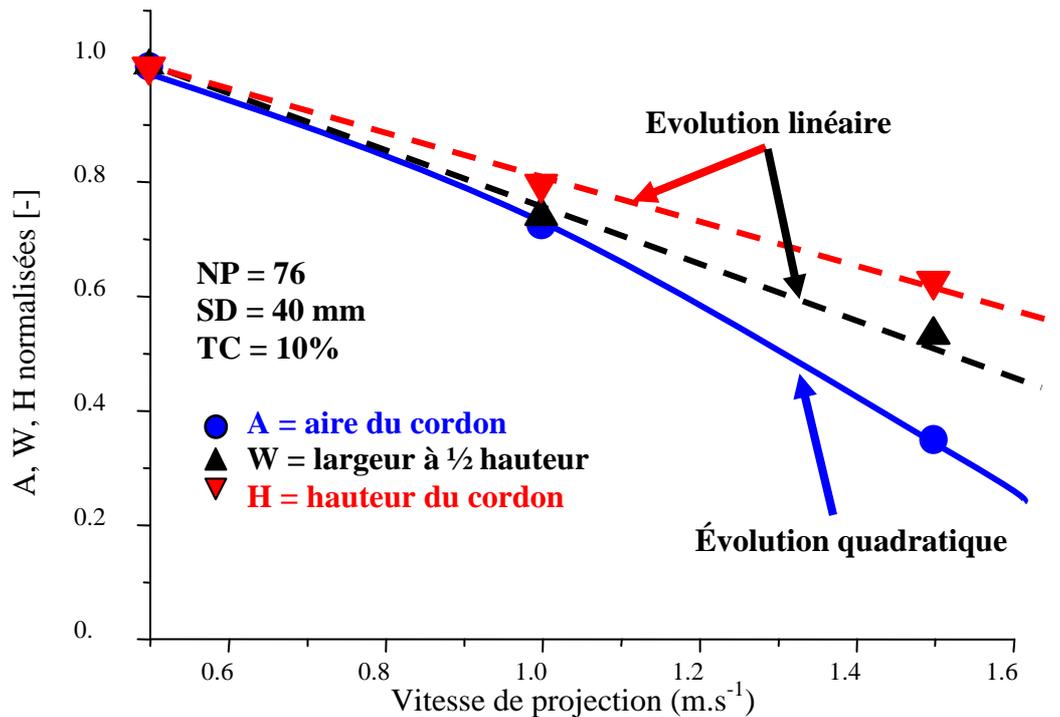


Fig. III-32 : Evolution de certains facteurs formes (L, W, A) de profils obtenus pour différentes vitesses de projection, de 0.5 à 1.5 ms⁻¹ (Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, h = 12 MJ.kg⁻¹, NP = 76, DP = 40 mm, TC = 10%).

Ainsi, les particules I et R se retrouveront piégées par les accidents de morphologie de la surface (infractuosités, aspérités, développement des îlots, etc.) et, nous pouvons supposer que les amplitudes des transitoires de températures, qui évoluent comme $VP^{-0.5}$, d'après la formule [II.24], ne seront pas assez importants pour réaliser un traitement thermique, densifiant ainsi la structure du cordon.

A l'opposé, aux faibles vitesses de projection, la microstructure se densifie et la quantité de particules I et R au sein de la matière déposée diminue. En effet, nous pouvons penser qu'à des vitesses de projection réduites, les particules piégées par les irrégularités de surface peuvent subir un post traitement par le flux thermique du plasma, refondant ainsi ces particules et densifiant la structure. Cependant, aux faibles vitesses de projection ($VP = 0,5$ m.s⁻¹), les contraintes thermiques, appliquées aux substrats et aux cordons, durant la phase de réalisation et pendant le refroidissement de la pièce, augmentent et, peuvent entraîner la fracture de la couche (voir figure III-33).

Afin d'obtenir une couche relativement dense, homogène et ne présentant pas de fissure, il semble qu'une vitesse de projection de 1 m.s⁻¹, soit un bon compromis.

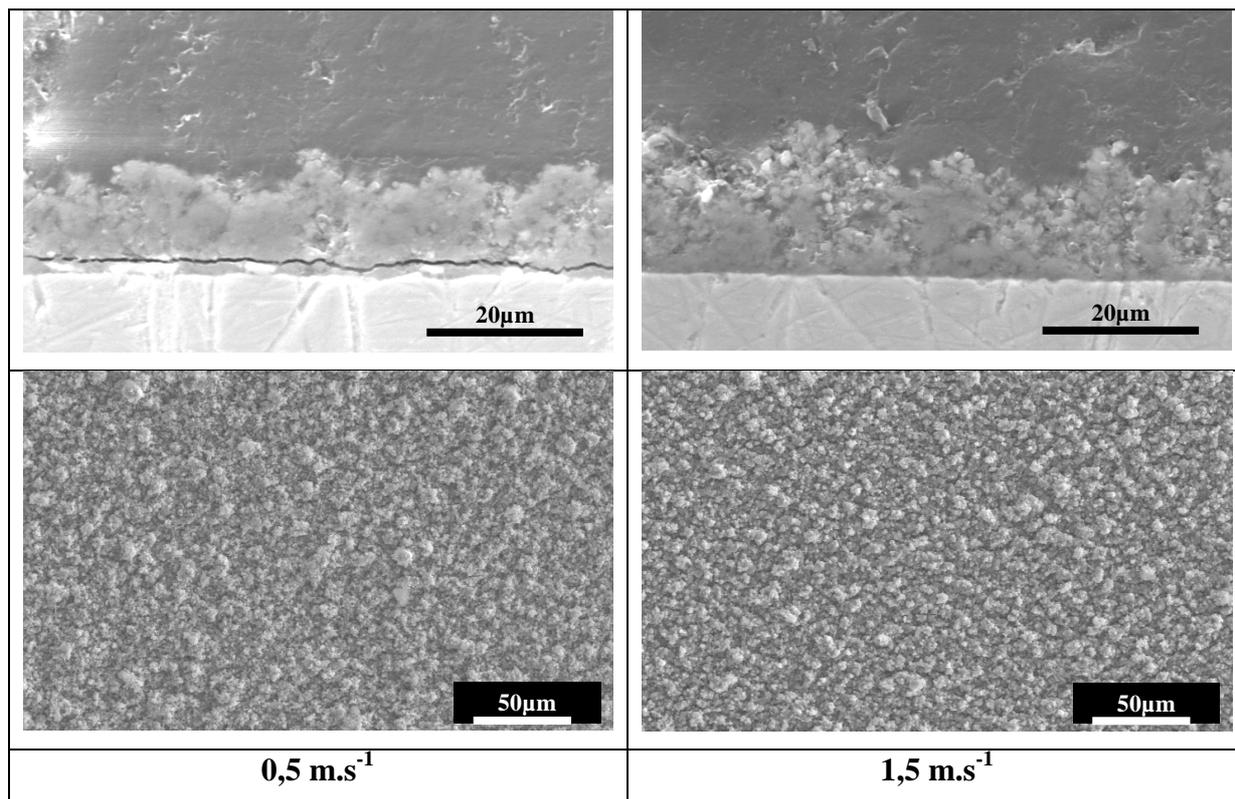


Fig. III-33 : Observation en coupe et en surface de l'architecture de cordons obtenus pour différentes vitesses de projection (Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, $h = 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$, NP = 76, DP = 40 mm, TC = 10%).

III. 2. 2. Paramètres liés au processus de fragmentation

Dans cette partie, l'influence de certains paramètres plasma et d'injection, comme le taux de charge en suspension ou la composition des gaz plasmagènes, sur la morphologie et la microstructure des cordons a été étudiée. L'ensemble des résultats est synthétisé dans le tableau III-3.

III. 2. 2. 1. Taux de charge de la suspension : TC (% en masse)

Le pourcentage massique de poudre en suspension semble influencer directement la dispersion et la déviation du cône de particules projetées. En effet, contrairement à ce qu'on aurait pensé intuitivement, les caractéristiques du cordon n'évoluent pas de façon continue quand on passe d'un faible taux de charge, TC, (5%), à un fort taux de charge (20%) (voir figure III-34).

Tab. III-3 : Tableau répertoriant les facteurs formes définissant les caractéristiques du profil des cordons obtenus pour différents paramètres de projection liés au processus de fragmentation.

Conditions opératoires		H	L	W	A	α	Ra	Rz
		[μm]	[mm]	[mm]	[mm^2]	[deg.]	[μm]	[μm]
Ar-He, DP = 40 mm, NP = 76, VP = 1 m.s^{-1}	TC = 5%	28,8	21,5	8,1	0,292	28,2	1,5	10,9
	TC = 10%	16,1	16,6	6,7	0,135	22,5	1,2	6,5
	TC = 20%	24,6	20,5	8,4	0,260	27,1	1,3	8,9
TC = 10%, DP = 30 mm, VP = 1 m.s^{-1} , NP = 54	Ar-He	11,8	13,5	5,1	0,085	24,2	0,5	3,8
	Ar-H ₂	10,2	14,5	6,6	0,079	25,8	0,7	4,1
	Ar-He-H ₂	8,9	13,9	6,2	0,066	24,8	0,4	3,4
Ar-He-H ₂ , DP = 40 mm, NP = 76, VP = 1 m.s^{-1}	TC = 5%	17,1	17,2	7,6	0,165	23,3	1,2	8,4
	TC = 10%	17,0	19,0	8,0	0,171	25,4	1,1	6,6
	TC = 20%	27,8	20,5	8,2	0,285	27,1	1,6	8,9
Ar-He, TC = 10%, DP = 40 mm, NP = 76, VP = 1 m.s^{-1}	\emptyset 6	19,5	14,6	6,0	0,146	19,4	1,2	7,5
	Ar-He-H ₂ , TC = 10%, DP = 40 mm, NP = 76, VP = 1 m.s^{-1}	\emptyset 6	15,9	15,0	5,9	0,120	20,5	1,5
Ar-He, TC = 10%, DP = 40 mm, NP = 76, VP = 1 m.s^{-1} , \emptyset 6	90°	15,7	10,5	5,4	0,106	14,7	1,0	7,2
	Ar-He-H ₂ , TC = 10%, DP = 40 mm, NP = 76, VP = 1 m.s^{-1} , \emptyset 6	90°	13,6	19,9	8,2	0,140	27,3	0,8

H = épaisseur
L = largeur
W = largeur à mi hauteur
A = aire
 α = angle de dispersion

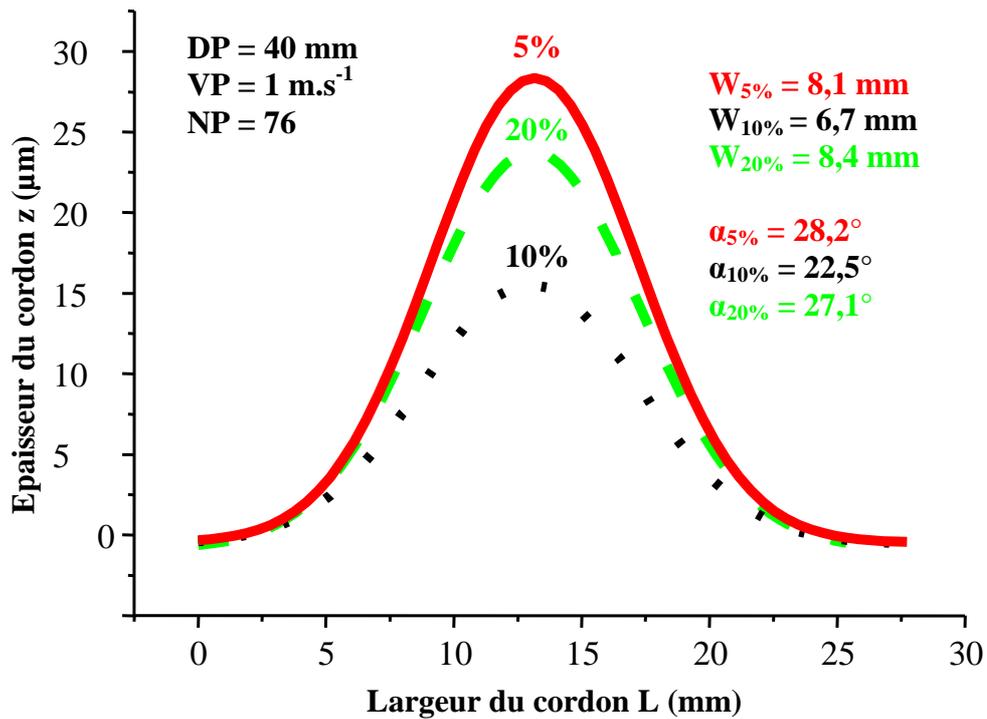


Fig. III-34 : Evolution du profil des cordons pour différents taux de charge (TC = 5, 10, 20%, Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, h = 12 MJ.kg⁻¹, VP = 1 m.s⁻¹, DP = 40 mm).

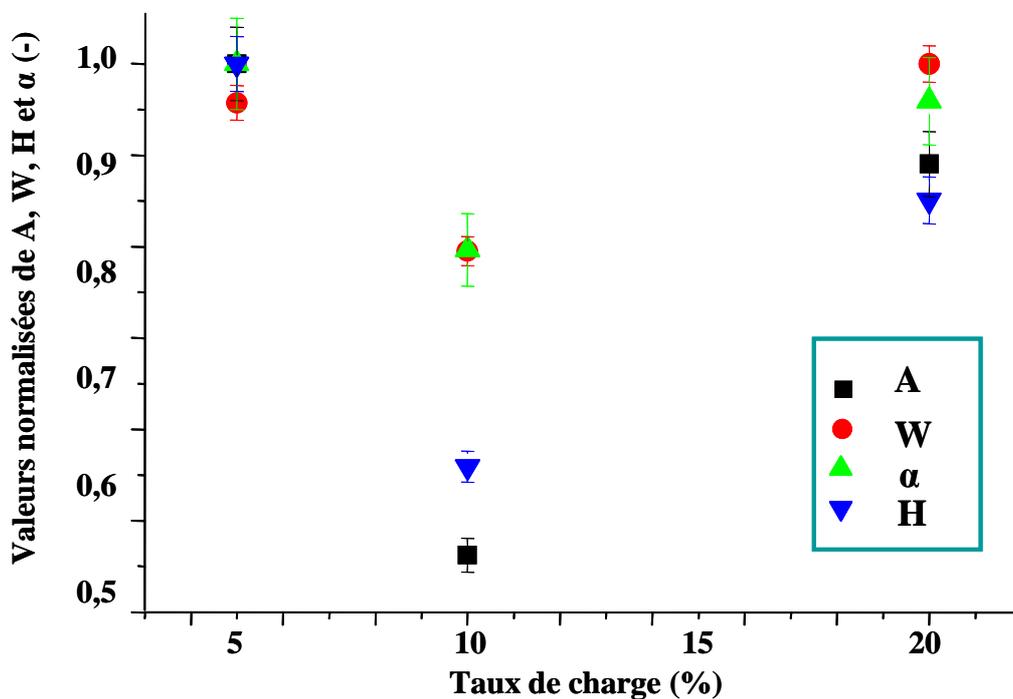


Fig. III-35 : Evolution de certains facteurs formes (L, W, A, α) de profils obtenus en fonction du taux de charge de poudre en suspension (Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, h = 12 MJ.kg⁻¹, VP = 1 m.s⁻¹, DP = 40 mm).

De prime abord, nous avons seulement supposé qu'une augmentation de la quantité de poudre en suspension augmenterait, certes la viscosité du jet et, par conséquent la longueur de fragmentation, mais surtout entraînerait une quantité de matière injectée par unité de temps plus importante, demandant ainsi l'apport d'une énergie supplémentaire de l'écoulement plasma afin de traiter efficacement toutes les particules. Nous obtiendrions alors une couche de plus en plus épaisse si l'énergie délivrée par le plasma est suffisante, ou de plus en plus décohésive pour un apport d'énergie insuffisant, en fonction du taux de charge en suspension. Or, pour une enthalpie disponible capable de traiter l'ensemble des particules contenues ($\dot{h} \approx 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$), la variation des facteurs de forme et de taille suit une autre évolution et présente un extremum pour $\text{TC} = 10\%$ (voir figure III-35). Cette évolution non linéaire est accompagnée par la modification de la microstructure du cordon, qui passe d'une couche poreuse ($\text{TC} = 5\%$) à une structure relativement dense ($\text{TC} = 10\%$) pour enfin revenir à une architecture poreuse et irrégulière, souvent fissurée pour $\text{TC} = 20\%$ (voir figure III-36).

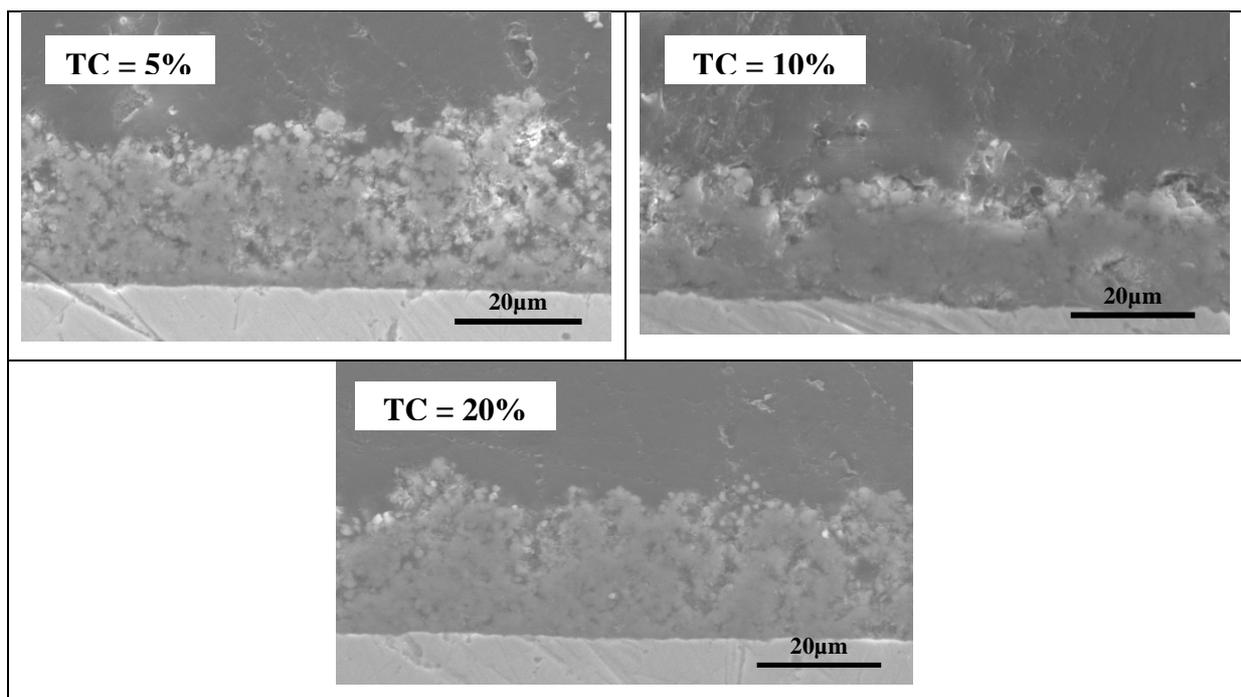


Fig. III-36 : Observation de la microstructure en coupe de cordons obtenus pour différents taux de charge (Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, $\dot{h} = 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$, NP = 75, DP = 40 mm, VP = 1 m.s⁻¹).

L'accroissement de la fonction de distribution n'est donc pas du ici à une augmentation du rendement de dépôt, mais plutôt, au développement croissant des défauts d'empilement entraînant par conséquent une élévation du taux de porosité, de la décohésion

de la couche et donc, de son épaisseur. Les cordons obtenus pour une charge massique de 10% présentent un faible angle de dispersion, α ($22,5^\circ$), permettant ainsi un meilleur traitement des particules par l'écoulement plasma. En revanche pour TC = 5 et 20%, l'angle de dispersion augmente (respectivement $28,2$ et $27,1^\circ$), entraînant un traitement plus hétérogène des particules, selon leur parcours au sein du jet plasma et, dès lors, la quantité de particules mal traitées (I et R) piégées, au sein du cordon en formation, augmente.

Afin d'expliquer l'évolution non continue de la dispersion et de la microstructure des cordons, nous avons proposé l'hypothèse qualitative suivante :

Elle consiste en un principe de variation de la cohésion du jet de suspension en fonction du taux de charge. A 5% en masse de poudre, la suspension est peu chargée, entraînant une faible cohésion entre les grains de matière et, lors des processus de fragmentation et de vaporisation du liquide, « aucune » force ne maintiendra unifiée ces particules qui exploseront et se disperseront, sous l'influence du jet plasma, entraînant alors un angle de dispersion élevé et des particules à l'impact présentant différentes histoires thermiques et cinétiques, augmentant ainsi la porosité de la couche. A 20%, les résultats sont similaires mais les causes légèrement différentes. En effet, à ce pourcentage massique de poudre, la quantité de matière par unité de volume est beaucoup plus importante. Les grains se retrouvent alors très proches les uns des autres si bien que, lors des mécanismes de traitement de la suspension par le jet plasma, ces particules s'entrechoquent provoquant ainsi une forte dispersion du cône de particules. Ce phénomène se répercute alors sur la microstructure du cordon qui redevient poreux. Il semble alors, que pour un taux de charge de 10%, nous ayons un bon compromis entre, la quantité de matière à traiter et, la cohésion du jet de suspension lors de son interaction avec le jet plasma. L'angle du cône de dispersion est alors relativement faible, permettant de traiter efficacement un plus grand nombre de particules et de façon plus homogène, entraînant ainsi la formation d'un dépôt plus dense.

De plus, au-delà d'une charge massique de 10%, le principe du rapport T s'applique. En effet, l'augmentation du taux de charge, à partir de cette valeur, entraîne une augmentation du nombre de particules mal traitées, impactant à la surface du substrat, conduisant à l'obtention d'une couche poreuse et hétérogène. Nous remarquons, dans nos conditions de projection, que la charge massique devient critique, pour les forts pourcentages de poudre (20%), vis-à-vis de la structure du cordon réalisé qui présente alors des îlots très développés en surface et, qui très souvent se fracture, de part les fortes contraintes thermiques appliquées au cordon, associées à la grande fraction de particules parasites (I et R) piégées au sein de la structure.

III. 2. 2. 2. Gaz plasmagènes

Tout d'abord, pour une seule et même suspension à traiter, nous remarquons une évolution différente des profils obtenus selon la composition de gaz plasmagène employée (voir figure III-37). Nous pourrions penser à une simple modification du rendement de dépôt, cependant en observant l'architecture interne du cordon nous remarquons une très nette évolution de la microstructure, fonction du mélange plasmagène choisit (voir figure III-38).

Un plasma Ar-He (30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A), présente une faible fluctuation de tension ($\Delta V / V < 0,2$), une forte viscosité ainsi qu'un coefficient isentropique élevé ($\gamma = 1,4$) et une vitesse d'écoulement des gaz élevée ($\approx 2000 \text{ m.s}^{-1}$), voir paragraphe II. 2. 3..

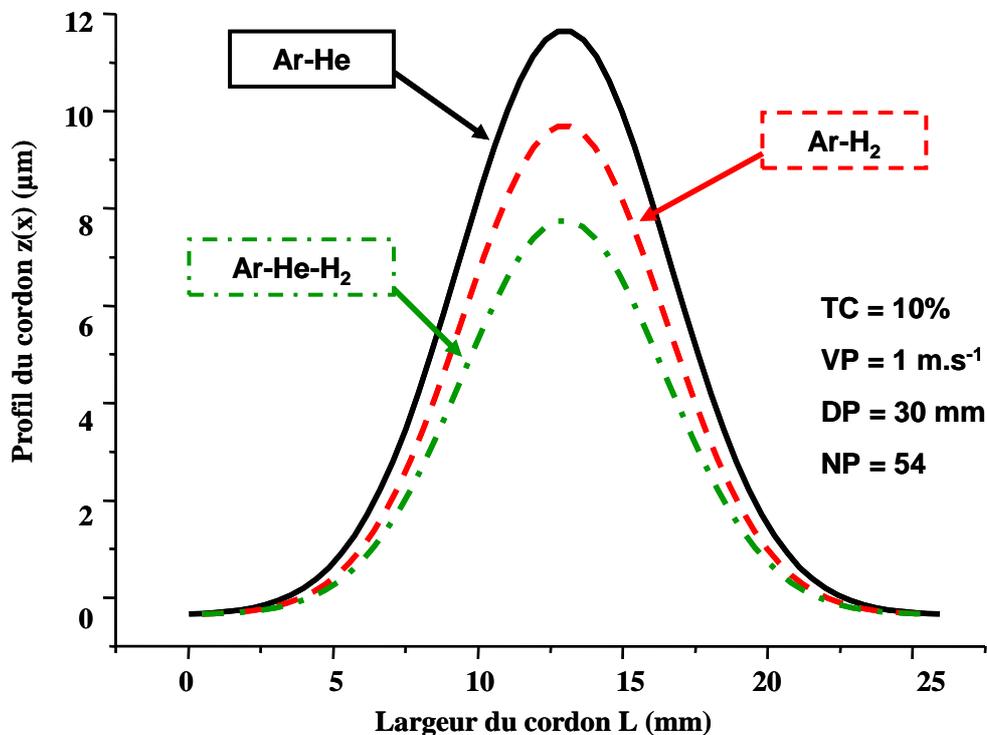


Fig. III-37 : Evolution du profil des cordons fonction de la composition des gaz plasmagènes Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, $\dot{h} = 10,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$, Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹ 600 A, $\dot{h} = 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$, Ar-He-H₂ 30 / 30 / 5 NL.min⁻¹, 600 A, $\dot{h} = 15 \text{ MJ.kg}^{-1}$.

Il se caractérise ainsi, par un transfert cinétique plasma / particules efficace et réalise des cordons présentant une structure homogène, mais relativement poreuse par rapport aux autres compositions. En effet, un plasma Ar-H₂ (45 / 15 NL.min⁻¹, 600 A) présentant, entre autre, un potentiel de conduction élevé (voir figure II-12), permet l'obtention d'un cordon fin et dense aux faibles distances de tir.

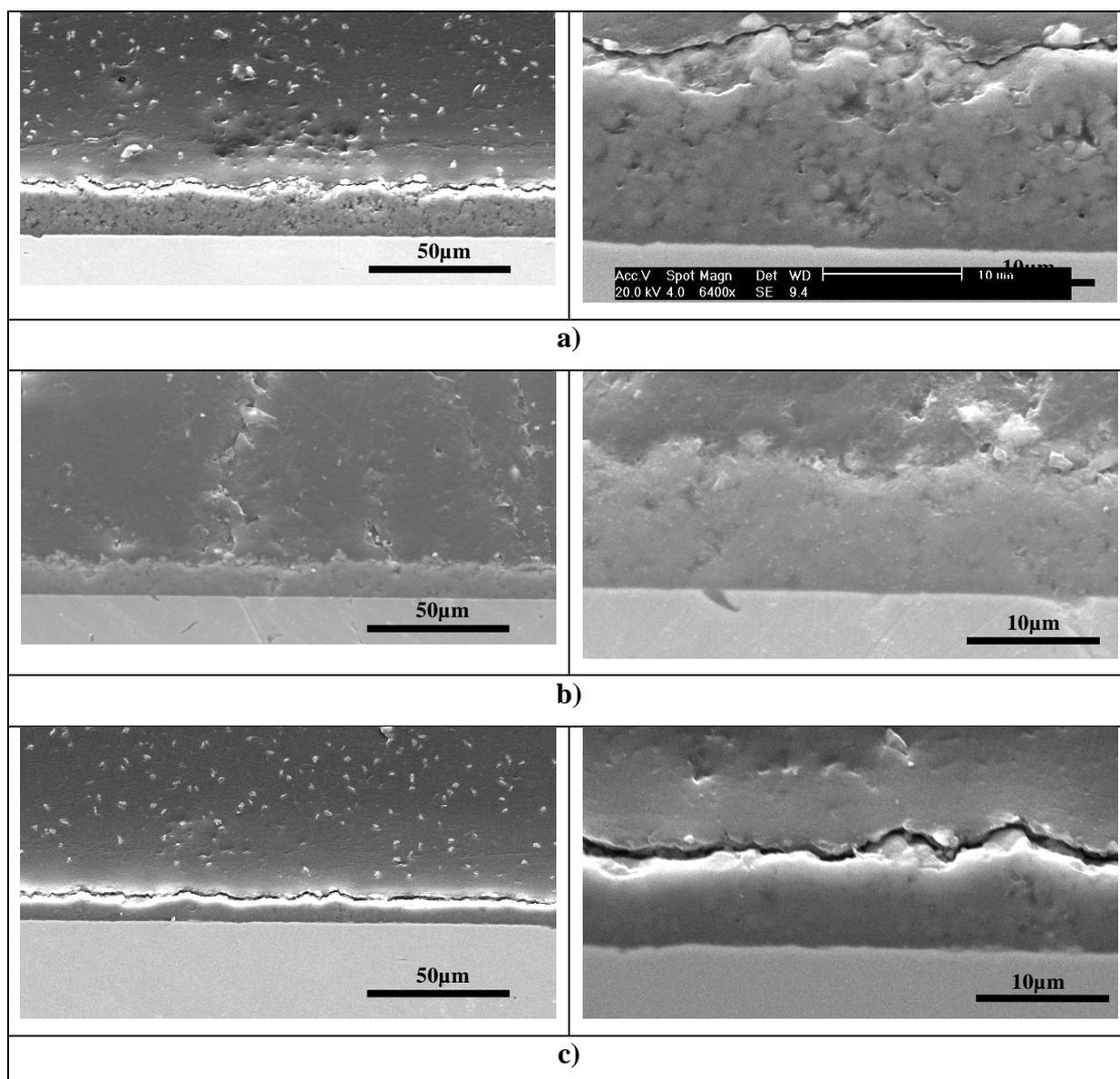


Fig. III-38 : Observation de l'évolution de la microstructure en coupe de cordons d'alumine réalisés pour différentes compositions en gaz plasmagènes (NP = 54, DP = 30 mm, VP = 1 m.s⁻¹),

a) Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, \dot{h} = 10,5 MJ.kg⁻¹,

b) Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, 600 A, \dot{h} = 12 MJ.kg⁻¹,

c) Ar-He-H₂ 30 / 30 / 5 NL.min⁻¹, 600 A, \dot{h} = 15 MJ.kg⁻¹.

Une composition plasmagène ternaire Ar-He-H₂ (30 / 30 / 5 NL.min⁻¹, 600 A) conduit à l'élaboration d'un cordon dense et plus mince qu'avec un mélange binaire Ar-He ou Ar-H₂. De plus, l'utilisation du mélange ternaire entraîne une homogénéisation du traitement de la suspension que celle-ci soit chargée à 5, 10 ou 20% (voir figure III-39).

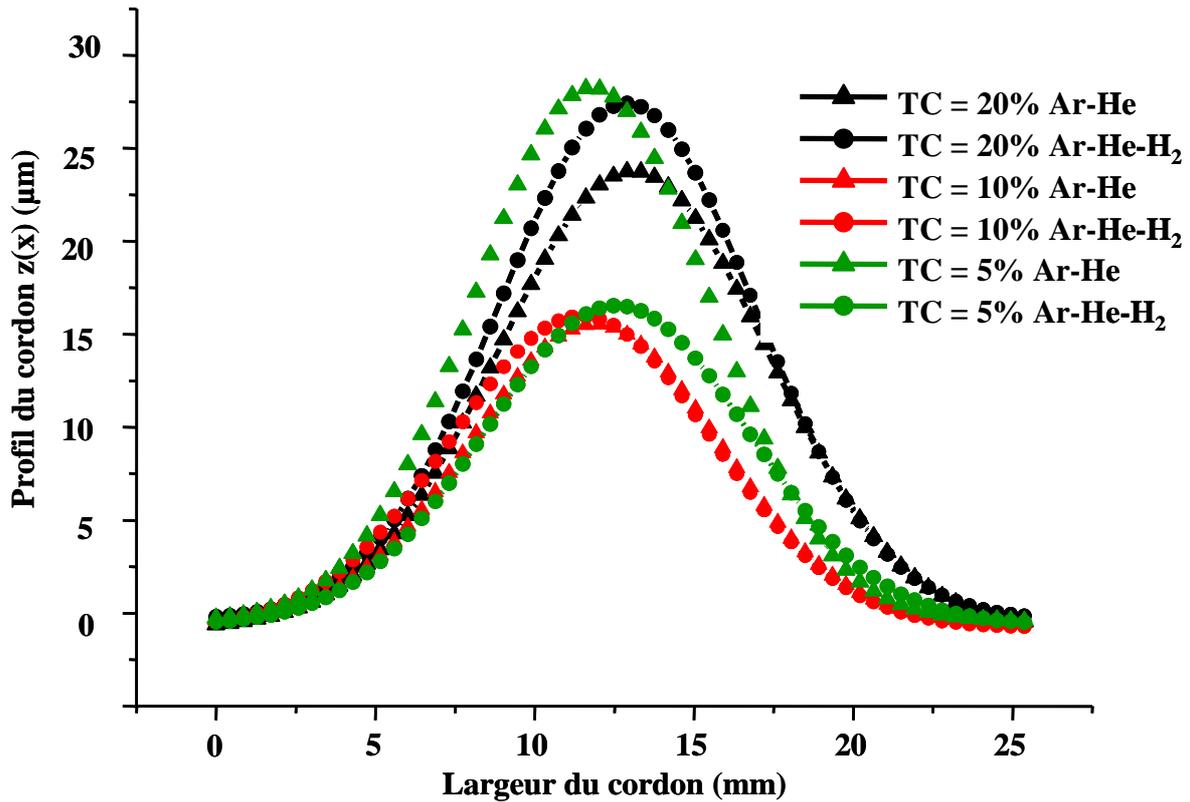


Fig. III-39 : Evolution du profil des cordons fonction du taux de charge en suspension pour deux compositions de gaz plasmagènes différentes Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, h = 11 MJ.kg⁻¹, Ar-He-H₂ 30 / 30 / 5 NL.min⁻¹, 600 A, h = 15,5 MJ.kg⁻¹ (NP = 76, DP = 40 mm, VP = 1 m.s⁻¹).

Les profils des cordons obtenus, pour de faibles taux de charge, présentent alors des caractéristiques similaires (H, W, Ra, etc.).

Pour TC = 20%, l'épaisseur de la quantité de matière déposée augmente très largement. Nous passons en effet, d'une hauteur atteinte d'environ 17 μm pour TC = 5 ou 10% contre une hauteur H ≈ 28 μm pour TC = 20%. Cependant, contrairement à l'emploi d'un plasma Ar-He, qui conduit à une structure poreuse et décohésive, pour les taux de charge élevés, l'utilisation du mélange ternaire permet l'obtention d'un dépôt relativement cohésif et dense, même pour TC = 20% (voir figure III-40).

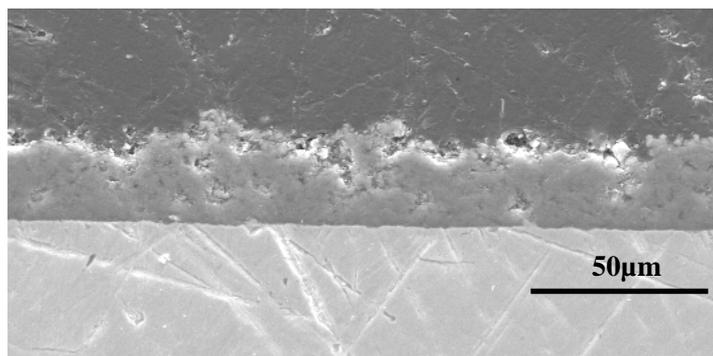


Fig. III-40 : Observation de la microstructure en coupe d'un dépôt d'alumine élaboré à l'aide du mélange ternaire, Ar-He-H₂ 30 / 30 / 5 NL.min⁻¹, 600 A, $h = 15,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$, avec un TC = 20% (NP = 76, DP = 40 mm, VP = 1 m.s⁻¹).

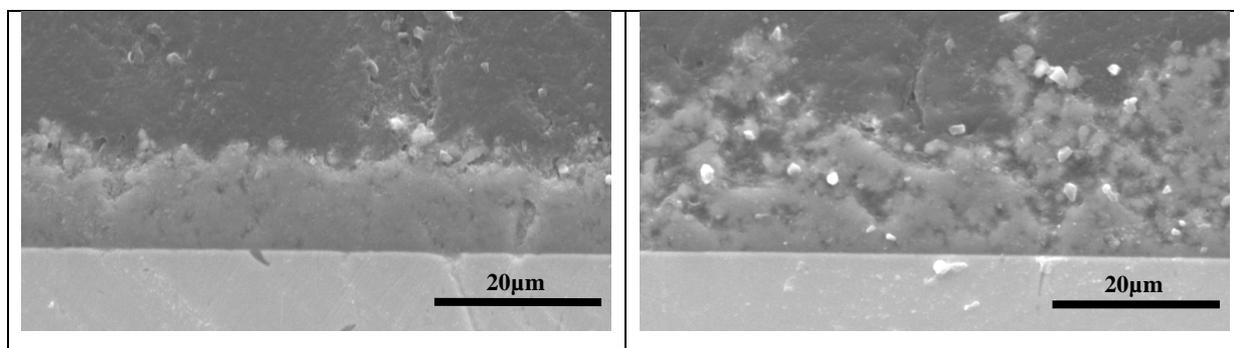


Fig. III-41 : Observation de l'évolution des irrégularités au sein de l'architecture de cordons d'alumine obtenus avec un plasma Ar-H₂ quand la distance de projection augmente (ici de 30 à 40 mm).

Ces différents résultats confirment l'importance de la nature des gaz plasmagènes, en particulier, à travers leur capacité à transférer leur énergie. En effet, l'utilisation d'un mélange Ar-He, même s'il présente un coefficient, $(\gamma - 1)$, élevée, lui permettant de concéder une énergie cinétique importante aux particules, ne permet pas, cependant, d'obtenir des dépôts très denses, de part son enthalpie massique peu élevée et de sa capacité, relativement faible, à transférer son énergie thermique (faible évolution du potentiel de conduction, ϕ , en fonction de l'enthalpie massique, h ; $a_\phi = 4,33.10^{-4} \text{ kg.m}^{-1}.s^{-1}$, voir figure II-12). En revanche, pour une composition Ar-H₂, le transfert thermique plasma / particules est beaucoup plus important ($a_\phi = 7,06.10^{-4} \text{ kg.m}^{-1}.s^{-1}$) et, permet de densifier la microstructure de la couche, aux faibles distances de tir. En effet, comme le montre la figure III-41, aux grandes distances de projection, le procédé devient très sensible à certaines instabilités, conséquences des grandes fluctuations de la tension d'arc du jet plasma, et qui se concrétisent par de fortes hétérogénéités au sein du dépôt qui présentera, dans ces conditions, un relief très accidenté.

Ainsi, nous remarquons que les effets indésirables des fluctuations de la tension d'arc deviennent critiques pour des distances de projection élevées, mais qu'elles ont peu d'influence lorsque le substrat est très proche de la sortie de tuyère de la torche plasma.

Enfin, il semble que l'utilisation d'une composition plasmagène ternaire permette un traitement plus homogène et plus efficace des particules, en combinant une vitesse, une viscosité et une longueur de jet élevées (He), évitant ainsi la fuite des particules et conservant les propriétés de l'écoulement plasma sur une plus grande distance, associés à un fort coefficient de transfert thermique (H₂), une fluctuation du pied d'arc relativement faible ($\Delta V / V \approx 0,4$) et une enthalpie massique moyenne élevée. L'emploi d'un tel plasma conduit alors à l'élaboration d'une structure dense, en limitant la présence de particules infondues ou resolidifiées au sein du matériau déposé.

III. 2. 3. Premières conclusions sur l'étude des cordons

Ces différentes expériences nous ont permis de déterminer certains paramètres clefs influençant la microstructure et les propriétés finales du matériau déposé. Des tendances d'évolution de la microstructure en fonction des paramètres opératoires ont pu être décelées. Pour une torche plasma et une configuration d'injection données, nous obtenons ainsi, des structures de matériau déposé relativement dense et homogène, pour de faibles taux de charge et distances de projection, avec un minimum de porosité atteint pour TC = 10% et DP = 30 mm, alors que les structures poreuses sont obtenues aux forts taux de charge et distances de tir. La vitesse de projection optimale, dans nos conditions, est, quant à elle, estimée aux environs de 1 ms⁻¹. Dés lors, il semble possible de faire évoluer la microstructure du dépôt tout au long de sa construction en partant des paramètres optimaux et en faisant varier, par exemple, la distance de projection, le taux de charge ou bien la vitesse linéaire ce qui entraîne une modification du rapport T et donc, une variation de la quantité de particules mal traitées au sein du dépôt, qui verra alors son architecture évoluer, passant, par exemple, du dense au poreux. De plus, nous confirmons ici le lien entre la croissance des îlots en surface et la microstructure interne du matériau déposé. En effet, il semble que plus l'architecture présente un taux de porosité important, d'autant plus élevé que T est grand, et plus les îlots seront développés.

D'autre part, nous avons de nouveau souligné l'importance du choix des gaz plasmagènes qui influencent directement la microstructure de la couche. Chacun possède des propriétés spécifiques et la combinaison de différents composés permet l'obtention de structures denses et régulières ou, au contraire, poreuses et accidentées. Pour cette étude, la composition de gaz plasmagènes de référence était un mélange Ar-He, afin de limiter l'influence des instabilités du procédé sur la microstructure du cordon déposé. Cependant, en prenant comme objectif l'élaboration d'un dépôt d'alumine le plus dense possible, il semble, qu'aux faibles distances de projection, le mélange Ar-H₂ soit un meilleur candidat et que généralement, l'utilisation d'un mélange ternaire permettent une homogénéisation du traitement de la suspension et, en particulier, des particules contenues au sein de celle-ci, conduisant à une densification des structures déposées.

Enfin, d'autres paramètres ont été étudiés, mais ne sont pas présentés dans ce manuscrit, comme le comportement des cordons en fonction de l'intensité d'arc qui, logiquement présentent une microstructure de plus en plus dense et cohésive au fur et à mesure que I_{arc} augmente, i.e., que l'enthalpie massique augmente. Nous passons ainsi, pour une tuyère neuve ($\varnothing = 5$ mm) et un mélange Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, d'une enthalpie d'environ 9 MJ.kg⁻¹ à plus de 15 MJ.kg⁻¹ lorsque I_{arc} passe de 300 à 600 A, entraînant, par conséquent, un meilleur traitement des particules.

La variation du diamètre de la tuyère – anode modifie la morphologie et la microstructure des cordons déposés, principalement de part une évolution de la vitesse d'écoulement du jet plasma et de son diamètre en sortie de tuyère. Pour le procédé SPS, il faut utiliser des tuyères de diamètres réduits afin de favoriser la fragmentation du jet de suspension et, de transférer aux particules une vitesse suffisante pour assurer leur étalement à la surface du substrat. Ainsi, les expériences réalisées avec une tuyère présentant un diamètre de 6 mm, ont données des cordons caractérisés par une structure plus décohésive comparé aux cordons obtenus pour $\varnothing = 5$ mm.

La pression d'injection du jet de suspension doit, quant à elle, impérativement être adaptée aux conditions de fonctionnement de la torche plasma. Dans notre cas d'étude, la pression d'injection optimale était de 0,5 MPa. Les différents tests réalisés à 0,4, 0,3, voir 0,2 MPa, ont entraînés la formation de structures poreuses et de faible cohésion, avec un rendement de dépôt de plus en plus faible, au fur et à mesure que l'on s'écartait de la pression optimale. En effet, la qualité du processus de fragmentation diminue de part une chute de la densité de flux de quantité de mouvement du jet de suspension, $\rho_s v_s^2$, qui n'est alors plus

adaptée à la bonne interaction entre les deux fluides et, qui ne permet pas de contrôler efficacement la microstructure finale du matériau déposé.

Enfin, l'angle d'injection influence directement la morphologie du cordon déposé. En effet, lorsque la position de l'injecteur est modifiée, par exemple en passant de 0 à 90°, et en conservant tous les autres paramètres de projection, le profil des cordons obtenus diffère. Cela signifie donc que le traitement de la suspension dépend du point d'injection au sein de l'écoulement plasma. Ainsi, lorsque l'angle d'injection varie, l'interaction plasma / gouttes de suspension évolue et les caractéristiques du matériau déposé s'en trouvent modifiées.

III. 2. 4. Analogie avec les cordons bruts, juste après projection

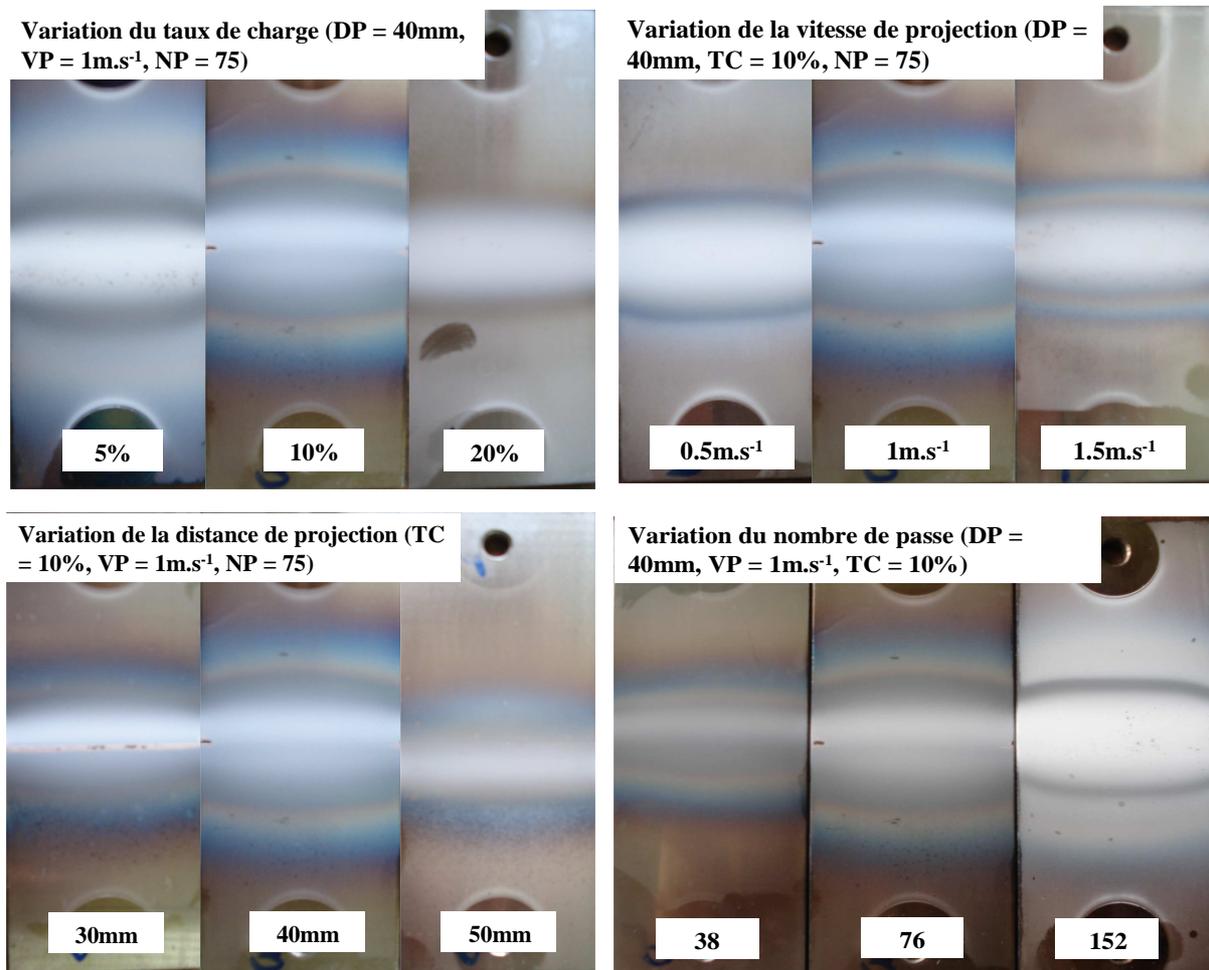


Fig. III-42 : Photographies de cordons juste après projection et observation de l'évolution du film de particules mal traitées les recouvrant pour différentes conditions de projection.

Nous allons montrer succinctement dans ce paragraphe, et de façon qualitative, que l'expérimentateur, à l'œil averti et après apprentissage, peut prévoir une partie des ces résultats ou, tout du moins, obtenir une idée des tendances d'évolution, simplement en regardant le cordon brut, juste après sa construction. Par exemple, la figure III-42 nous présente des échantillons photographiés juste après projection du matériau, pour différentes conditions opératoires : évolution du pourcentage massique de poudre mis en suspension, de la vitesse et de la distance de projection, ainsi que du nombre de passes. Nous remarquons que chacun de ces échantillons est recouvert d'une fine pellicule blanche correspondant aux particules I et R polluant la surface du cordon. Or, il semble que la quantité de ces particules diffère selon les paramètres expérimentaux employés. Nous observons, en effet, pour un taux de charge de 10% et une vitesse de projection de 1 m.s⁻¹ que cette pellicule semble s'atténuer alors qu'au contraire la quantité de particules mal traitées déposées en surface augmente en fonction de la distance de projection (de 30 à 50 mm) et du nombre de passes (38 à 152).

Ce taux de particules peut être relié à la microstructure du dépôt réalisé. En effet, plus celles-ci sont présentes en surface de l'échantillon, et plus la couche sera poreuse et irrégulière. La capture, au sein du matériau déposé, des particules I et R, lors du recouvrement successif des cordons, peut alors être considérée comme un facteur aggravant, entraînant une structure de plus en plus poreuse, décohésive et irrégulière. Ainsi, à l'aide d'une évaluation semi quantitative, de type AMDEC (Analyse des Modes de Défaillance, de leurs Effets et leurs Criticités) [144 - 146], très utilisé dans le monde industriel pour évaluer la gravité de phénomènes dommageables pour les propriétés désirées et l'application finale du produit. Ces facteurs sont liés au procédé et aux instabilités inhérentes de celui-ci. Nous pouvons estimer l'impact des paramètres expérimentaux sur la qualité du dépôt, en relation avec la quantité de particules mal traitées observées en surface. Ainsi, la gravité de la défaillance, dans notre cas, l'impact des particules mal traitées sur la microstructure et les propriétés finales du dépôt, peut être évaluée par la relation suivante :

$$C = O \times G \times D \quad \text{[III.4]}$$

où

- C, la Criticité, évalue la gravité de la défaillance (influence des particules mal traitées)
- O, l'Occurrence, évalue la fréquence d'apparition d'une défaillance (quantité de particules mal traitées)

- G, la Gravité ou sévérité, évalue l'importance de l'effet de la défaillance (impact sur la microstructure)
- D, la Détection, évalue la probabilité que les procédés de contrôle détectent la défaillance.

Ces paramètres sont définis par des valeurs discrètes, par exemple, 1, 2, 3,... ou 10, 100, 1000,... et correspondent respectivement à une influence faible, moyenne ou forte. Plus la criticité est élevée, et plus la défaillance est dommageable. Nous évoluons ainsi, d'une défaillance sans aucun effet sur le produit final (criticité minimum) à une défaillance critique et irréversible (criticité maximum). Dans notre cas, nous avons pris des valeurs comprises entre 1 et 5. Le paramètre de détection est lui pris égale à 1, car ici nous évaluons la fréquence de la défaillance seulement à l'aide de notre « œil », mode de contrôle incertain et fluctuant, mais il reste, intrinsèquement, le premier moyen d'observation dont dispose l'expérimentateur, afin de comprendre et de définir son environnement. Les résultats des calculs de criticité sont représentés dans le tableau III-4. Nous observons un minimum de défaillance atteint pour les paramètres suivant : TC = 10%, VP = 1 ms⁻¹, DP = 30 mm, NP = 38. Puis, celle-ci augmente dès que nous nous écartons de ces conditions expérimentales.

La tendance observée est bien en accord avec les résultats précédents, où l'architecture des cordons présentait une structure relativement dense et homogène lors de l'application de ces paramètres de projection et, devenait de plus en plus poreuse et irrégulière, dès lors que l'on modifiait le taux de charge, la vitesse et la distance de projection, ou encore, pour un nombre de passes élevé.

Tab. III-4: Evaluation de la criticité des particules mal traitées (I et R) en fonction des conditions opératoires sur la microstructure finale du matériau déposé.

	TC (%)			DP (mm)			VP (m.s ⁻¹)			NP		
	5	10	20	30	40	50	0.5	1	1.5	38	76	152
O	5	1	4	1	2	3	5	2	4	1	2	4
G	2	1	5	3	2	4	3	2	3	3	3	3
C	10	1	20	3	4	12	15	4	12	3	6	12

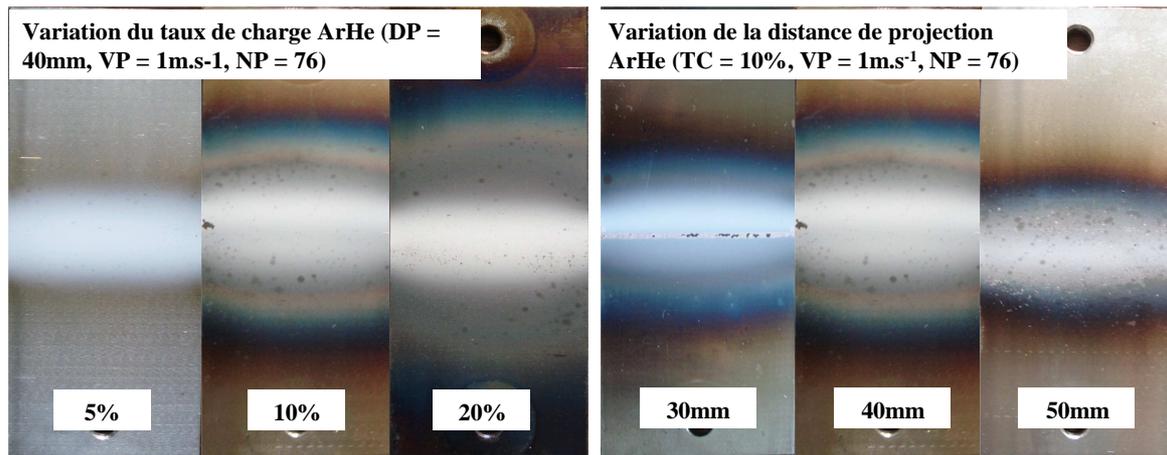


Fig. III-43 : Observation de l'évolution des marques thermiques pour a) différents pourcentages massiques de poudre mis en suspension et, b) distances de projection.

Maintenant, regardons la figure III-43 a), qui représente les cordons réalisés préalablement à $TC = 5, 10$ et 20% , mais débarrassés des particules polluantes (époussetage + jet d'air soufflé). Nous observons une très nette évolution des marques thermiques à la surface du substrat lorsque nous passons d'une suspension faiblement chargée (5%) à une suspension « fortement » chargée (20%). Ceci nous montre que ces marques thermiques sont, dans ce cas, principalement dues au transfert thermique particules fondues / substrat et que cet échange se produit lors de leur impact (transitoires thermiques importants, $\Delta T_{i_{particule}}$, voir paragraphe II. 2. 1. 6.). Par conséquent pour un gaz donné, le transfert thermique sera d'autant plus important que la suspension est chargée. De plus, ces marques thermiques nous informent sur la dispersion et, sur la déviation du cône de particules par rapport à l'axe du jet plasma (voir schéma de la figure III-44).

Maintenant, tournons nous vers la figure III-43 b), qui montre les cordons obtenus pour différentes distances de projection, respectivement $30, 40$ et 50 mm. Nous remarquons une évolution non monotone des marques thermiques présentes en surface des échantillons. Elles s'élargissent de 30 à 40 mm pour finalement se resserrer à 50 mm. En effet, lorsque la distance de projection augmente, le cône de dispersion des particules s'élargit et, par conséquent, les grains fondus impactent sur une zone plus large à la surface du substrat. Cependant à 50 mm, le jet plasma s'est refroidi ($5000 - 7000$ K) et, de plus, une grande quantité de particules se sont resolidifiées avant d'atteindre le substrat. L'impact thermique est alors beaucoup moins important et se caractérise par le resserrement et la diminution des marques thermiques en surface. Nous pouvons relier cette évolution, d'une part, au flux thermique transféré au substrat qui sera maximum aux faibles distances de projection et, qui

présente une forte décroissance à 50 mm et, d'autre part, à la quantité de particules fondues à l'impact du substrat, qui diminue au fur et à mesure que la distance de projection augmente (voir schéma de la figure III-44). Ceci confirme bien l'effet critique de la distance de tir dans le procédé SPS.

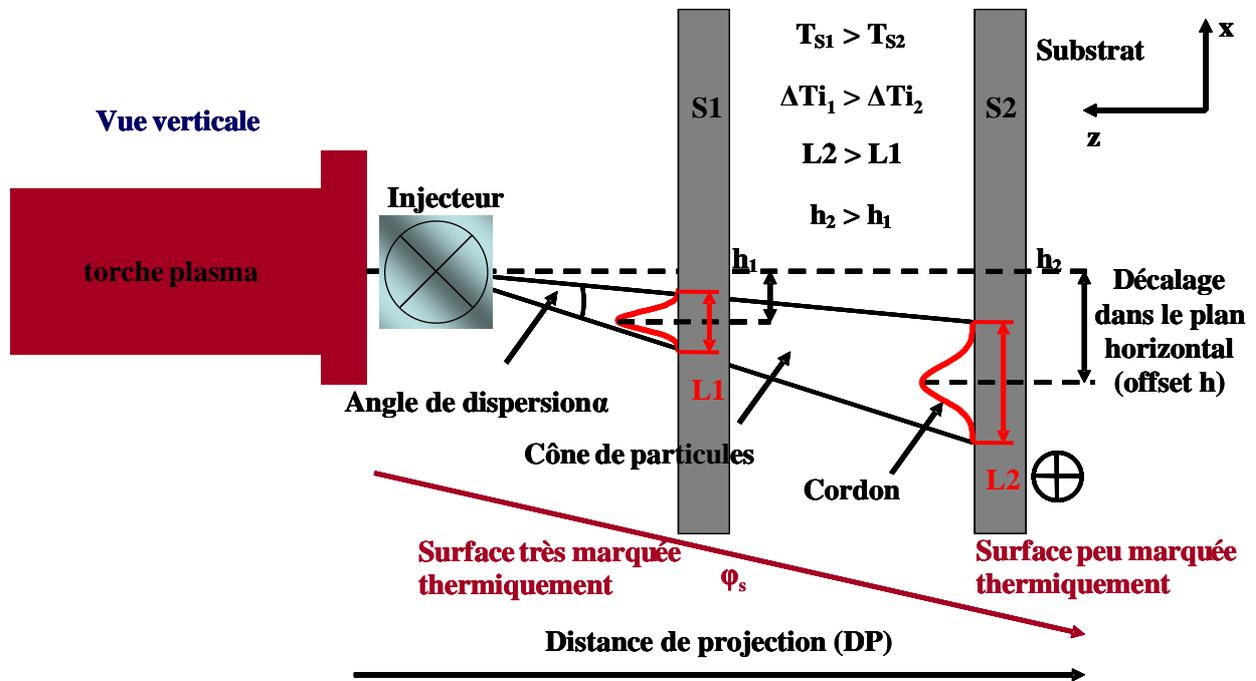


Fig. III-44 : Schéma représentant la dispersion (α) et la déviation du cône de particule (h), ainsi que l'évolution des marques thermiques, en fonction de la distance de projection (DP).

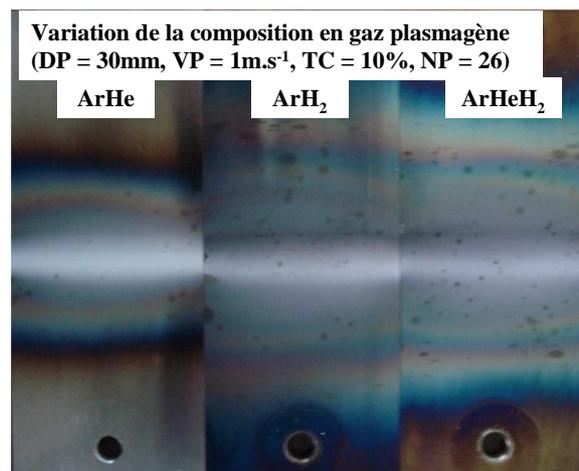


Fig. III-45 : Evolution des marques thermiques en surface pour différentes compositions de gaz plasmagènes (Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, $h = 10$ MJ.kg⁻¹, Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, 600 A, $h = 12$ MJ.kg⁻¹, Ar-He-H₂, 600 A, $h = 15$ MJ.kg⁻¹).

La figure III-45, quant à elle, représente l'évolution de la surface des cordons en fonction de la composition de gaz plasmagènes, les autres paramètres de projection étant égaux par ailleurs. Nous remarquons que les marques thermiques augmentent quand nous passons d'un mélange Ar-He, à une composition ternaire Ar-He-H₂, pour finalement recouvrir la quasi-totalité du substrat pour un plasma Ar-H₂. Ceci démontre l'influence de la composition du gaz plasmagène sur le transfert thermique plasma / particules et plasma / substrat. L'impact thermique est plus important pour le mélange Ar-H₂, ce qui est en accord avec la valeur de son potentiel de conduction, qui est le plus élevé des trois compositions et, entraîne donc un meilleur transfert énergétique, permettant ainsi de mieux fondre les particules injectées. Par conséquent, nous pouvons supposer que les dépôts réalisés avec ce type d'écoulement plasma présenteront une microstructure plus dense, en prenant toutefois garde aux contraintes thermiques appliquées qui, dans certaines configurations, pourraient entraîner la fissuration de la couche. Ceci est bien en corrélation avec l'évolution de la microstructure des cordons en fonction de la composition des gaz plasmagènes utilisée.

Enfin, l'observation des cordons bruts, avant passage à la réalisation de dépôts massifs, nous informe sur la qualité du procédé de fragmentation, i.e., sur les conditions d'injection associées aux caractéristiques du jet plasma. En effet, les cordons élaborés avec une mauvaise configuration d'injection ou, avec un écoulement plasma de faible enthalpie sont fissurés et ne présentent pas ou peu de zone affectée thermiquement.

III. 3. Comparaison avec les dépôts massifs et réalisation de couches finement structurées

Les figures III-46 et III-47 présentent des micrographies, en coupes et en surfaces, de dépôts d'alumine obtenus pour un plasma Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, $h \approx 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$, à différentes distances de projection et pour différents pourcentages massiques de poudre mis en suspension. Le temps de projection est ajusté afin de projeter des quantités de matière équivalente, que les suspensions soient chargées à 5, 10 ou 20%. Le pas de recouvrement est de 10 mm (environ le double du pas standard obtenu lors de l'étude des cordons) afin de limiter les contraintes thermiques dues au flux énergétique très élevé apporté par le jet plasma.

Nous remarquons que la microstructure des couches évolue en fonction de ces deux paramètres (TC et DP), en concordance avec l'évolution des cordons. Nous obtenons ainsi des dépôts relativement denses et homogènes aux faibles taux de charges et distances de projection (maximum de densité pour TC = 10% et DP = 30 mm), et des dépôts de plus en plus poreux et décohésifs, avec la présence de plus en plus conséquente de particules mal traitées (infondues et ressolidifiées) au sein de la microstructure, lorsque ces deux paramètres divergent. A 50 mm, et / ou à TC = 20%, les couches sont poreuses et décohésives, quelques soient les autres paramètres de tir, confirmant bien l'effet critique de la distance de projection et du taux de charge dans le procédé SPS.

Par exemple, pour une DP = 30 mm et un TC = 20%, le dépôt est fracturé. Il présente des particules mal traitées à la surface de la couche et aux creux des fissures (comme nous l'avons déjà observé sur la figure III-11) qui elles, se développent et se propagent entre les îlots. Ces particules provoquent une forte décohésion au sein de la microstructure et contribuent, avec l'augmentation des contraintes thermiques dues aux distances de projection réduites, à la rupture de la couche. En revanche, pour des suspensions de plus faibles concentrations, le dépôt est d'autant plus dense que la distance est réduite et ce, de par la faible quantité de particules polluantes et du fort flux thermique, transféré au substrat et au dépôt en formation, qui tend à maintenir les particules déposées sous un état fondu avant l'impact des particules suivantes.

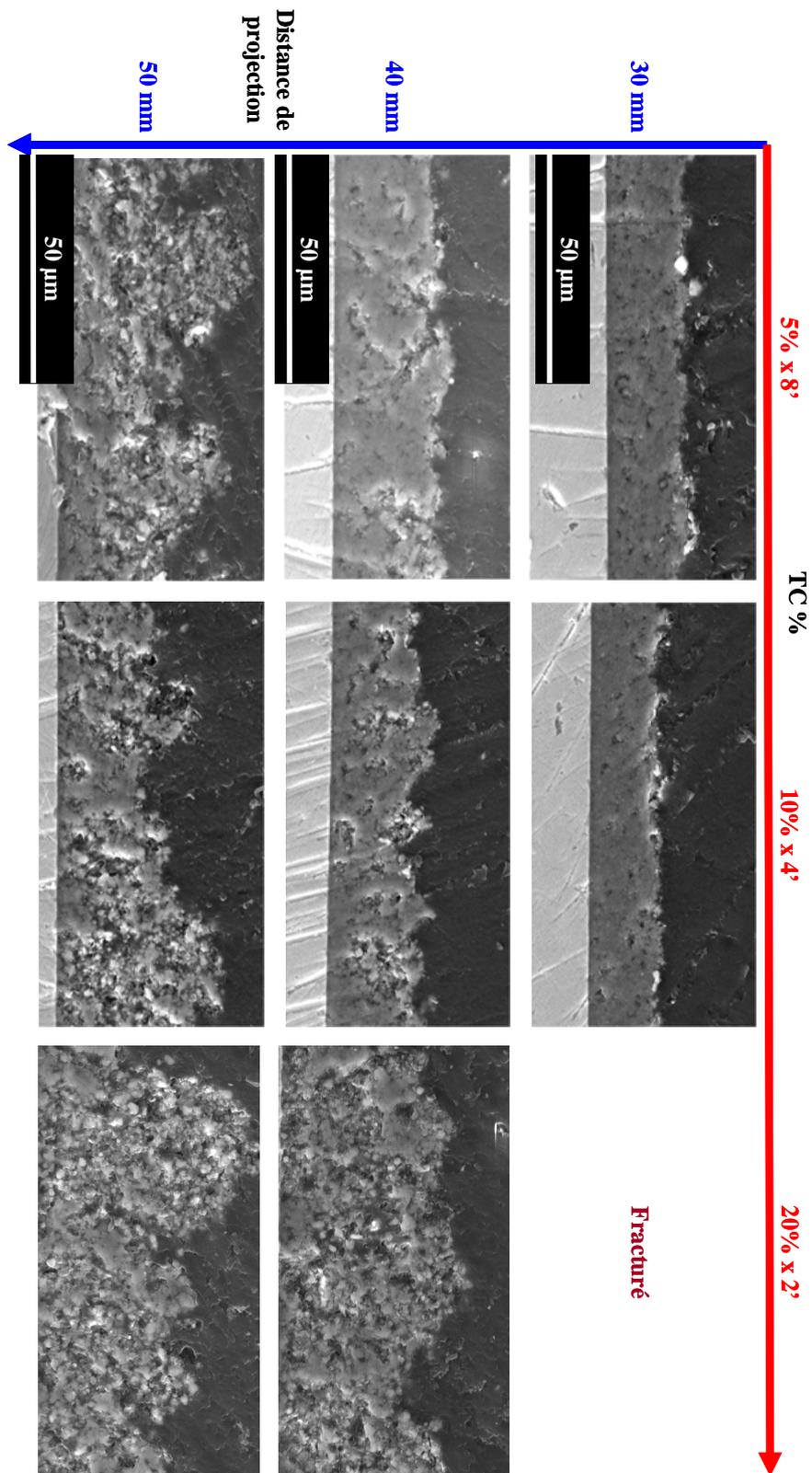


Fig. III-46 : Observation en coupe de l'évolution de la microstructure de dépôts d'alumine en fonction du taux de charge et de la distance de projection pour une quantité de matière projetée équivalente (Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, $h \approx 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$, VP = 1 m.s⁻¹).

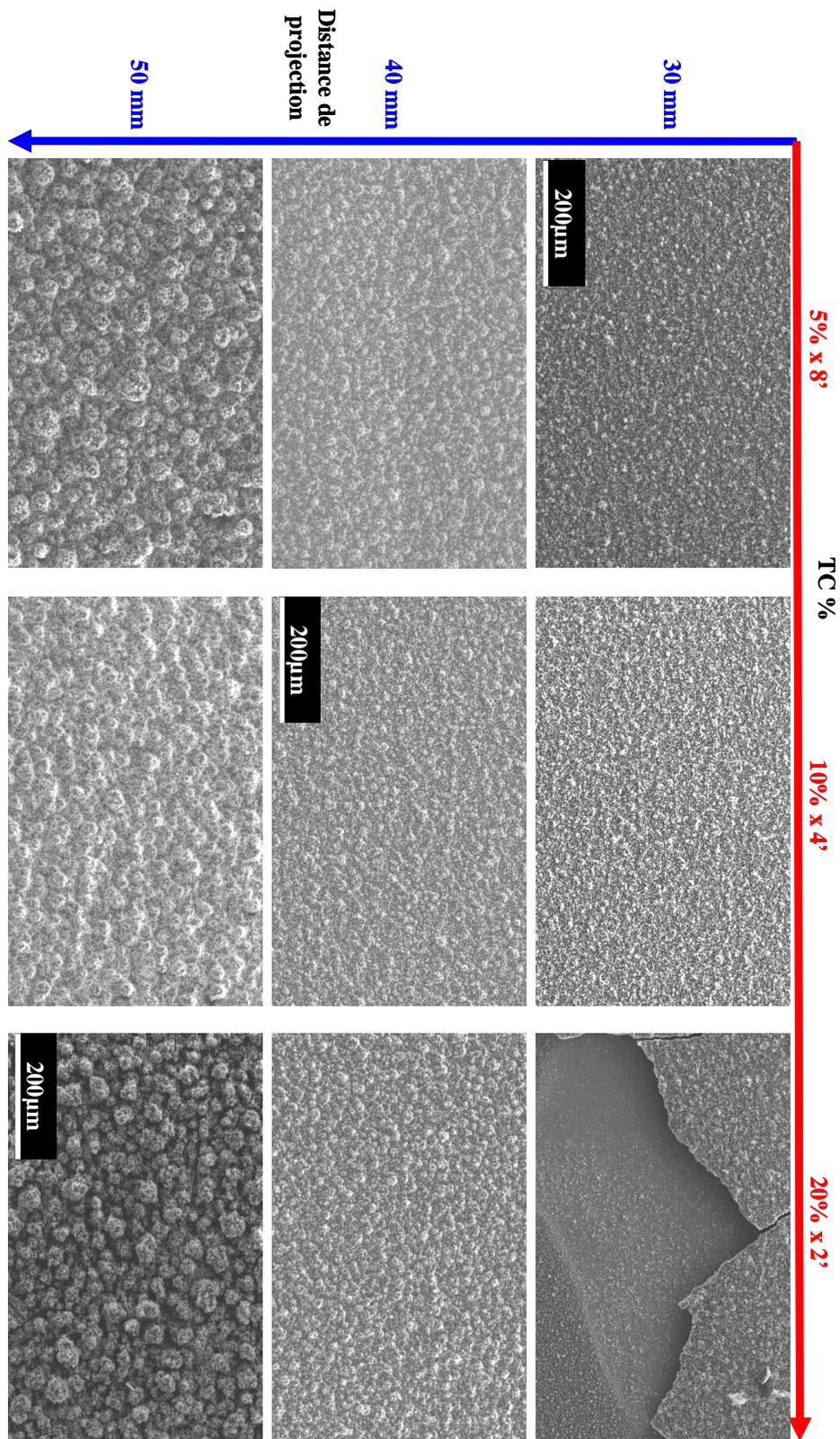


Fig. III-47 : Observation en surface de l'évolution de la microstructure de dépôts d'alumine en fonction du taux de charge et de la distance de projection pour une quantité de matière projetée équivalente (Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, $h \approx 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$, VP = 1 m.s⁻¹).

En surface, nous observons la croissance des îlots en fonction de ces paramètres. Nous avons vu dans le paragraphe III. 1. 4. 3., que les îlots dépendaient de la structure et de l'épaisseur du matériau déposé. Nous confirmons ici leur lien avec l'architecture du dépôt. En effet, la croissance des îlots est d'autant plus importante que la couche est poreuse.

Nous pouvons relier cette évolution de la microstructure et de la topologie de surface avec la quantité de particules mal traitées arrivant au sein du dépôt, i.e., avec le rapport T. En effet, plus T sera élevé et plus les défauts d'empilement seront importants conduisant à une surface plus irrégulière (avec des îlots très développés) et une microstructure avec un taux de porosité plus élevé.

Enfin, nous observons un phénomène étonnant. En effet, lorsque l'un de ces paramètres ; le nombre de passes, la distance de projection ou le taux de charge augmentent, la couleur du dépôt réalisé change et passe du gris au blanc (voir figure III-48). Tout d'abord, cette évolution de couleur de la couche n'est pas due à une modification de la stœchiométrie du matériau déposée, ni à une variation du degré d'oxydation. En effet, les dépôts restent inchangés même après traitement thermique (950°C, pendant 90 min). En fait, cette modification de la couleur est fonction de la microstructure et de l'épaisseur de la couche. Elle suit donc l'évolution du rapport de traitement des particules, T. Nous obtiendrons ainsi un dépôt d'alumine gris pour une faible épaisseur de matériau déposé, une structure dense et homogène ne présentant pas ou peu d'îlots en surface, correspondant à un faible T, alors qu'une couche blanche définira généralement un dépôt épais, poreux avec une topologie de surface très irrégulière (îlots très développés), caractérisée par un T élevé. Dans ces conditions de projection, nous pouvons résumer l'évolution de la structure des dépôts d'alumine comme présentée sur la figure III-49.

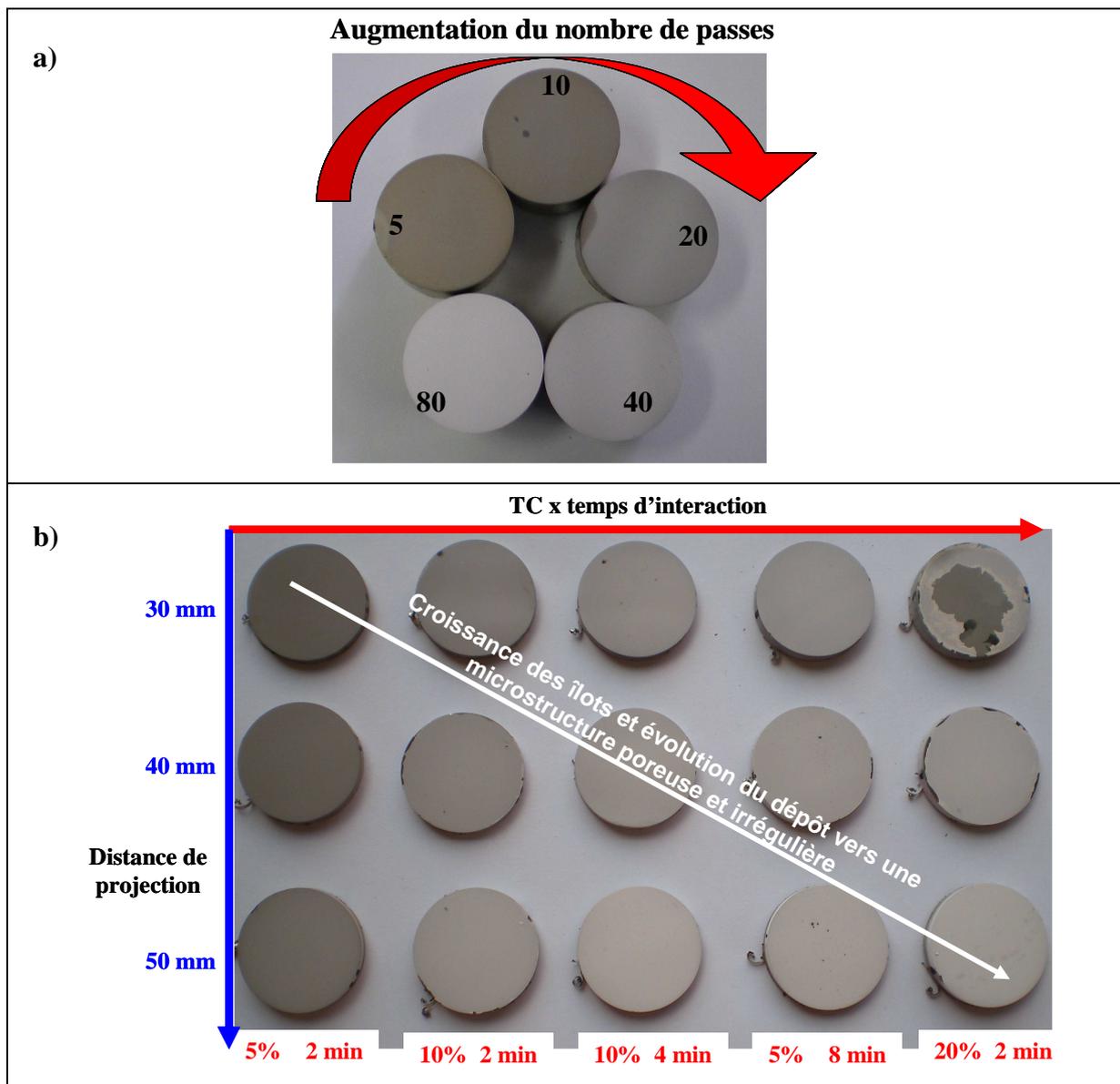


Fig. III-48 : Observation de l'évolution de la couleur des dépôts d'alumine en fonction ;
 a) du nombre de passes, NP, (Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, $h \approx 12$ MJ.kg⁻¹, TC = 10%, DP = 40 mm, VP = 1 m.s⁻¹),
 b) des conditions opératoires que sont DP, TC, et NP (Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, $h \approx 12$ MJ.kg⁻¹, VP = 1 m.s⁻¹).

Grands nombres de passes, distances de projection (50 mm) et pourcentages massiques de poudre mis en suspension (20%)

blanc	épais	décohésif	îlots	poreux
gris	fin	cohésif	Absence d'îlots	dense

Faibles nombres de passes, distances de projection (30 - 40 mm) et pourcentages massiques de poudre mis en suspension (5 - 10%)

Fig. III-49 : Tableau synthétisant l'évolution de la morphologie de dépôts d'alumine en fonction des paramètres de projection (Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, $\dot{h} \approx 12$ MJ.kg⁻¹, VP = 1 m.s⁻¹).

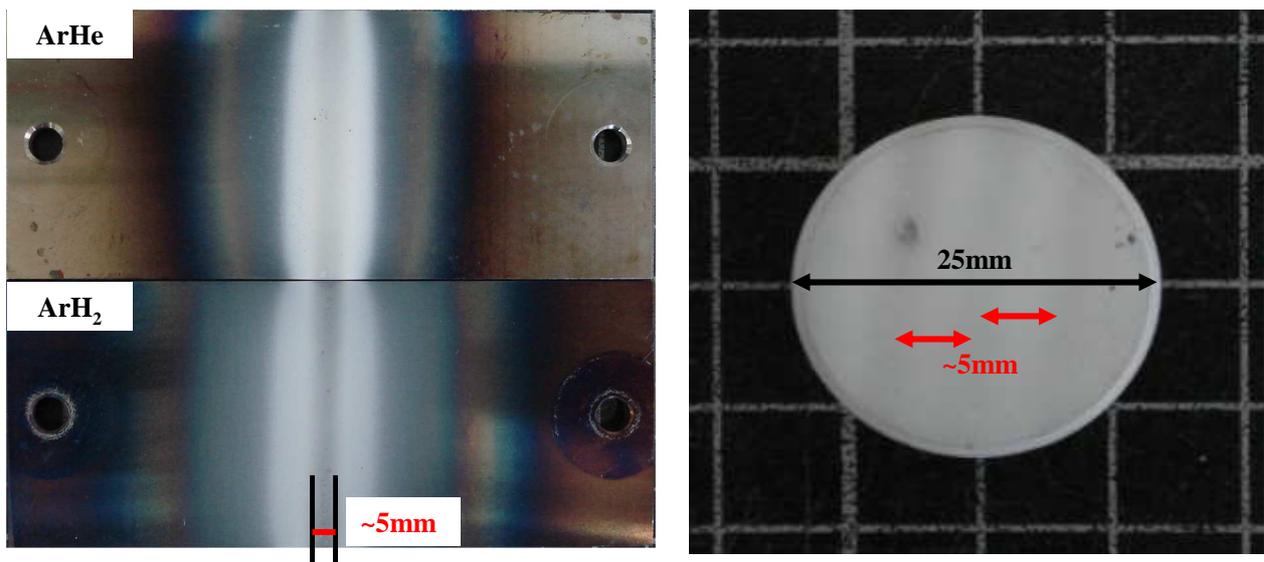


Fig. III-50 : Visualisation de la modification de couleur en surface des cordons au niveau de l'axe de la torche plasma, en passant du blanc au gris et, observation de ces mêmes marques à la surface d'un dépôt massif (Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, $\dot{h} \approx 12$ MJ.kg⁻¹, TC = 10%, DP = 30 mm, VP = 1 m.s⁻¹), obtenus dans les deux cas pour un faible nombre de passes, NP = 38.

Nous avons déjà remarqué une modification de la couleur de surface lors de certaines réalisations de cordons (voir figure III-50). En effet, aux faibles nombres de passes, certains cordons présentaient une bande grisâtre en leur centre et retrouvaient la couleur blanche caractéristique de l'alumine de part et d'autre de celle-ci. Cette bande correspond en fait, à l'axe de la torche, présentant une largeur environ égale au diamètre de la tuyère, ici de 5mm,

où les températures et les vitesses de l'écoulement plasma atteignent leurs valeurs maximales. Ceci entraîne alors un meilleur transfert thermique et cinétique, dans cette zone, se concluant par la formation d'une couche, fine et dense, caractérisée en surface par cette couleur grisâtre. De part et d'autre de cette bande, la microstructure du cordon devient de plus en plus poreuse et irrégulière entraînant alors le blanchissement du matériau déposé. Cette modification de couleur est donc fonction de la microstructure interne du matériau déposé, mais aussi de l'impact thermique que subit le substrat et la couche durant la phase de projection. Ceci a été confirmé lors de la réalisation de cordons en utilisant soit un plasma Ar-H₂, soit un plasma Ar-He. En effet, les cordons élaborés avec un plasma Ar-H₂, caractérisé par un transfert thermique important, présente une bande grise, dans le prolongement de l'axe de la torche, beaucoup plus marquée que celles obtenues avec un plasma Ar-He, qui lui se définit par un plus faible transfert thermique. Ainsi, lors de la réalisation de dépôts pour des nombres de passes relativement réduits (si le nombre de passes est élevé, l'épaisseur de la couche est importante et, elle se caractérise alors par une couleur blanche, relativement homogène, sur toute sa surface), nous avons pu remarquer l'alternance de bandes de couleur en surface, en passant successivement du gris au blanc (voir figure III-50). La distance séparant l'axe central de deux bandes identiques successives correspond alors au pas de balayage utilisé (ici 5 mm).

Deux tests simples ont confirmé l'évolution de la microstructure des couches d'alumine réalisées par SPS en fonction des paramètres opératoires. En premier lieu, un test de frottement a été réalisé, en collaboration avec G. Darut, pour des dépôts élaborés à différentes distances de projection [147]. Le tribomètre utilisé est un tribomètre bille sur disque (BOD) distribué par CSM Instruments (Lausanne, Suisse). Les paramètres opératoires employés sont ceux mentionnés au paragraphe II. 6. 3.. Les résultats sont présentés sur la figure III-51. Tout d'abord, par comparaison avec un dépôt obtenu par projection plasma conventionnelle (APS), nous remarquons que les dépôts SPS sont plus résistants à l'usure. En première approximation, il existe un facteur deux séparant la résistance à l'usure des dépôts obtenus par les deux procédés. En effet, alors que nous observons des arrachements sur les dépôts lamellaires réalisés par APS, les dépôts SPS s'érodent sans présenter de microdélamination, présentant ainsi un meilleur comportement face à l'usure. De plus, en comparant plusieurs échantillons obtenus en modifiant la distance de projection, de 30 à 40 mm, nous remarquons que plus celle-ci est élevée et moins la couche résiste à l'usure, confirmant l'évolution de l'architecture du matériau déposé vers une structure décohésive aux grandes distances de projection.

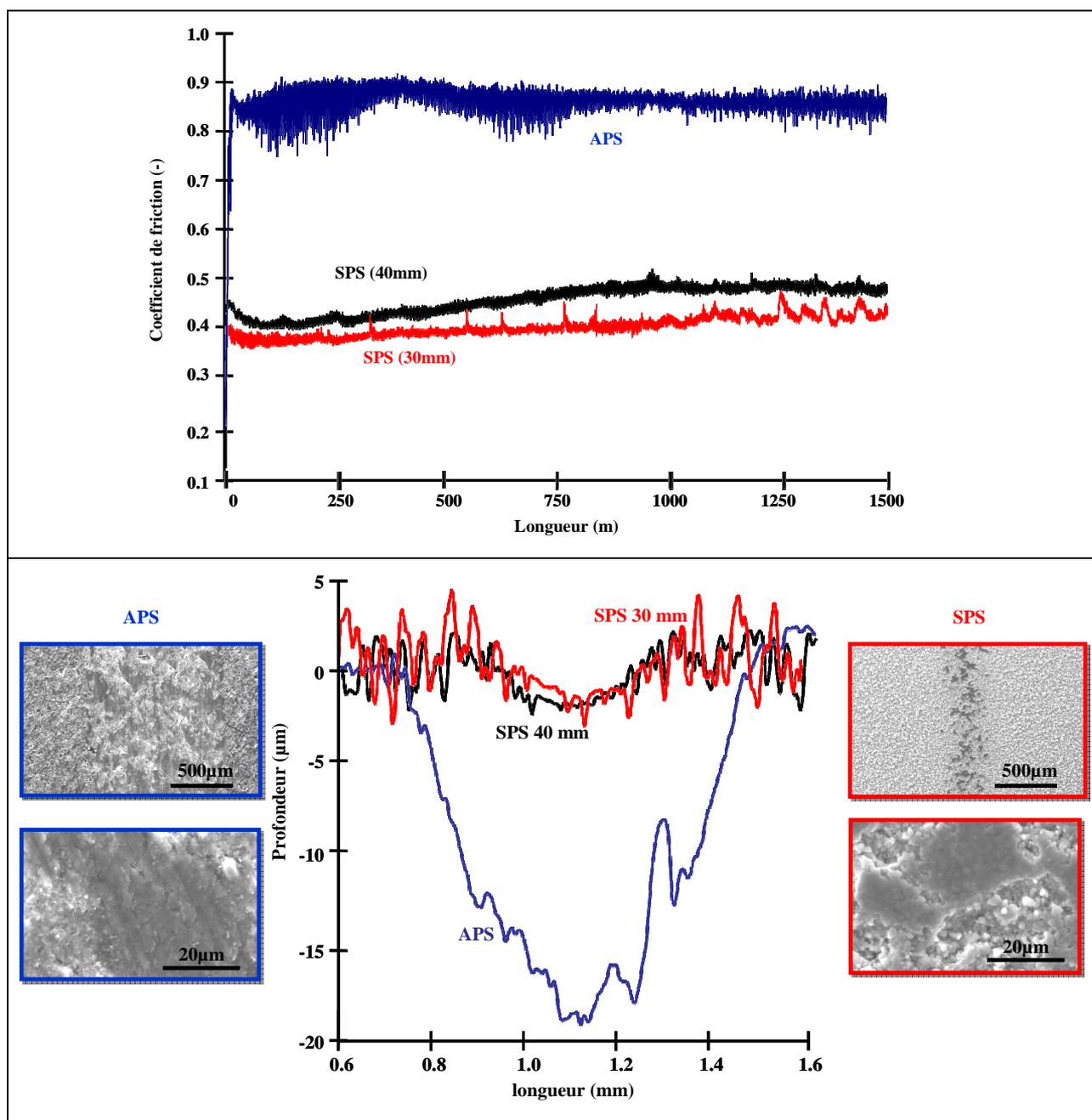


Fig. III-51 : Graphique représentant a) l'évolution du coefficient de friction pour différents dépôts d'alumine obtenus par APS et SPS, respectivement à 30 et 40 mm et b) observation de la profondeur de l'usure et des micrographies de surface pour ces mêmes dépôts [147].

Puis, nous avons réalisé un test simple et qualitatif, avec la participation de E. Brousse, afin de comparer la porosité de différentes couches réalisées par SPS [148]. Celui-ci consiste au dépôt d'une goutte d'eau à la surface d'échantillons élaborés pour différentes distances et vitesses de projection. La goutte ainsi déposée est absorbée dès les premières secondes aussi bien sur les dépôts réalisés à 50 mm que sur ceux obtenus avec une vitesse de projection de $0,5$ ou $1,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. En revanche, pour des échantillons élaborés à 30 mm et à 40 mm, avec une

vitesse de projection de 1 m.s^{-1} , la goutte reste en surface montrant l'imperméabilité de ces dépôts. L'équation de Washburn donne ainsi, pour un dépôt réalisé à $DP = 40 \text{ mm}$, $VP = 1 \text{ m.s}^{-1}$ et un plasma fonctionnant sous $\text{Ar-He } 30 / 30 \text{ NL.min}^{-1}$ ($\dot{h} \approx 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$), un angle de contact évalué aux environs de 60° et un diamètre de pore inférieur à $1,5 \mu\text{m}$ [148]. Ce test confirme l'évolution de la microstructure en fonction de la vitesse (vitesse optimale aux alentours de 1 m.s^{-1} dans nos conditions de tir) et de la distance de projection : obtention de dépôts denses (ou à la porosité non connectée) aux faibles distances de projection (30 – 40 mm) et, augmentation de la porosité aux grandes distances de tir et, lors de projection avec $VP = 0,5$ ou $1,5 \text{ m.s}^{-1}$.

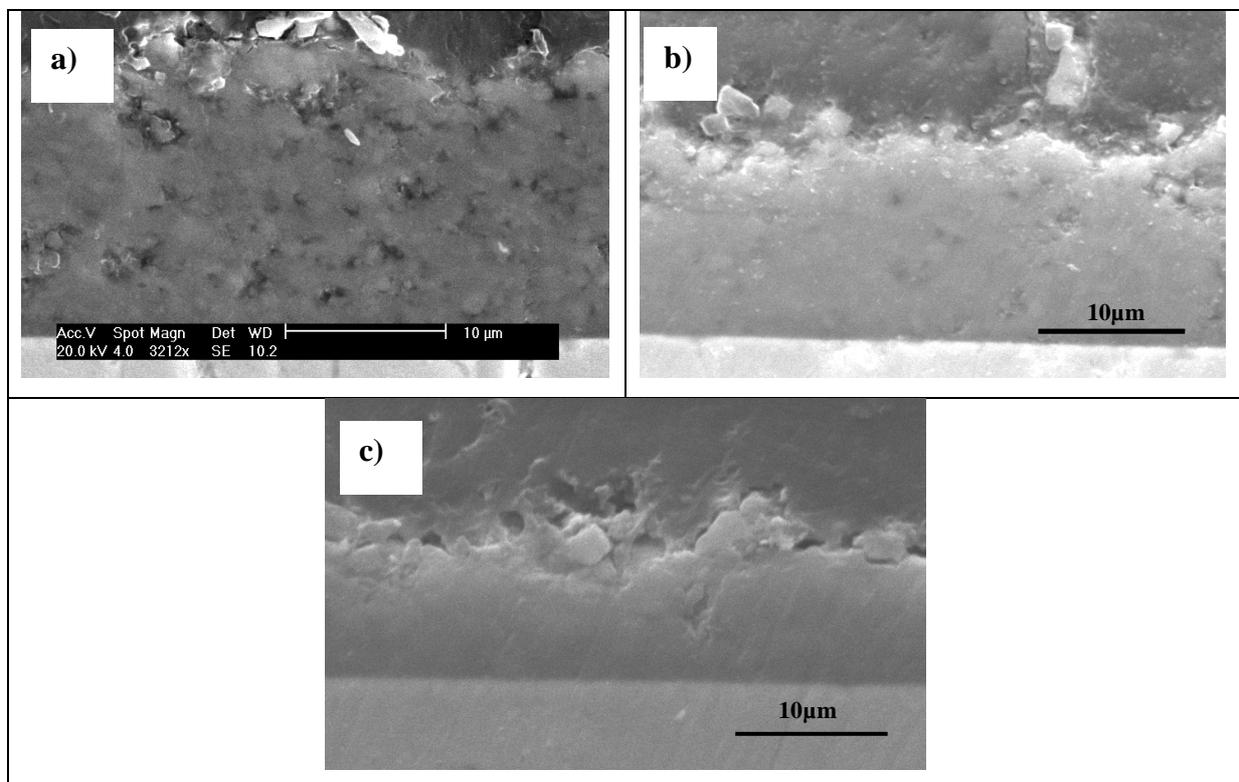


Fig. III-52 : Evolution de la microstructure de dépôts d'alumine élaborés pour différentes compositions de gaz plasmagènes ($VP = 1 \text{ m.s}^{-1}$, $DP = 30 \text{ mm}$, $TC = 10\%$, $NP = 38$).

- a) $\text{Ar-He } 30 / 30 \text{ NL.min}^{-1}$, 600 A , $\dot{h} = 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$,
- b) $\text{Ar-H}_2 45 / 15 \text{ NL.min}^{-1}$, 600 A , $\dot{h} = 14 \text{ MJ.kg}^{-1}$,
- c) $\text{Ar-He-H}_2 30 / 30 / 5 \text{ NL.min}^{-1}$, 600 A , $\dot{h} = 15,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$.

Enfin, la figure III-52, compare des couches obtenues pour différentes compositions en gaz plasmagènes. Là encore, les dépôts suivent la même évolution que les cordons. Nous avons ainsi :

- un dépôt relativement dense et homogène pour un mélange Ar-He
- un dépôt plus dense, aux faibles distances de tir, pour un plasma Ar-H₂ comparé à un mélange Ar-He, mais qui présente une structure très hétérogène dès lors que nous augmentons la distance de projection
- un dépôt fin et dense avec la composition ternaire qui permet un traitement plus homogène et limite les artéfacts dus à la distance de projection ou aux différents pourcentages massiques de poudre mis en suspension.

De plus, nous remarquons que les dépôts réalisés avec un pas de recouvrement de 5 mm, ne sont pas fracturés, ni délaminés, comme nous aurions pu l'imaginer. Au contraire, comme le montre la figure III-53, ils présentent une microstructure semblable à celle obtenue pour un pas de balayage de 10 mm. Ceci montre, en première approximation, que, dans nos conditions de projection, l'impact thermique, lors du passage d'un pas de recouvrement de 10 à 5 mm, n'est pas dommageable pour la structure ou la qualité du dépôt final.

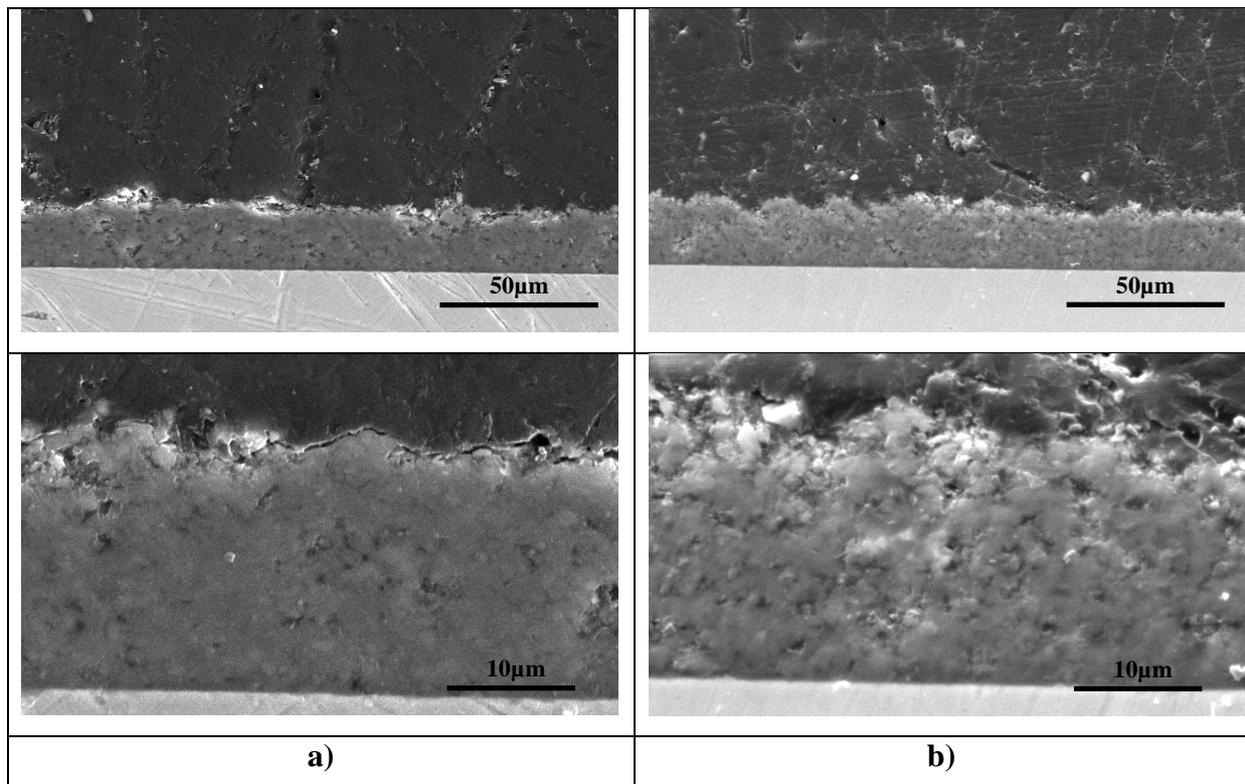


Fig. III-53 : Micrographie en coupe de dépôt d'alumine réalisés respectivement avec un pas de recouvrement de a) 10 mm et b) 5 mm (NP = 76, VP = 1 m.s⁻¹, DP = 30 mm, Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, h = 12 MJ.kg⁻¹).

Nous pouvons donc élaborer des dépôts avec un faible pas de recouvrement (~5 mm) permettant ainsi des temps de projection plus court (divisé par deux par rapport à une projection avec un pas de 10 mm) et de diminuer les pertes de matière première, comme les quantités de poudre employée et, par conséquent, de limiter les coûts de production.

III. 4. Conclusion : particularités du procédé SPS et perspectives

Le procédé SPS nous permet ainsi de réaliser des dépôts finement structurés, d'épaisseur variable (10 à 50 μm) et présentant des architectures diverses, obtenues selon les paramètres fixés en amont par l'expérimentateur. En effet, nous avons vu que la variation de paramètres cinématiques (vitesse, distance de projection, etc.), plasmagènes (enthalpie massique disponible, composition des gaz, etc.) ou d'injection (granulométrie, taux de charge, etc.) entraînaient une évolution de la microstructure, notamment de part la variation de la quantité de particules mal traitées (I et R) piégées au sein du dépôt. Il faut bien garder en mémoire que ce ne sont pas les paramètres seuls qui sont responsable de la microstructure finale du dépôt, mais bien la combinaison de l'ensemble des paramètres expérimentaux. De par la grande sensibilité du procédé, il est donc impératif que ces différents paramètres soient contrôlés, afin de mettre au point des revêtements aux propriétés définies et reproductibles.

L'ensemble des résultats, sur l'impact des paramètres expérimentaux, sur la microstructure et la qualité du dépôt final, associés au contrôle en ligne des caractéristiques du jet plasma, nous a donc permis de réaliser des couches finement structurées, aux propriétés définies et de façon reproductible. Nous avons ainsi mis en place un protocole robuste (grâce à l'étude des cordons), applicable à tout type de matériau, nous permettant de définir l'impact des paramètres expérimentaux sur les propriétés finales du dépôt. De plus, des tendances d'évolution de la microstructure en fonction de la variation des conditions opératoires (variation du rapport T), laissent entrevoir la possibilité de réaliser des dépôts à gradients de propriétés.

Les dépôts SPS se forment alors ainsi, par l'empilement successif, de l'ensemble des particules déposées, constitué de grains fondus, infondus et ressolidifiés, construisant, passe après passe, une couche à l'architecture particulière où apparaît des îlots en surface, d'autant

plus développés que la structure est poreuse (facteur T élevé). Cependant, même pour les dépôts relativement décohésifs, nous remarquons que la première couche de particules déposées est très dense (voir figure III-54). Ceci laisse supposer de bonnes conditions de refroidissement et d'étalement de la particule fondue à la surface du substrat. En effet, l'échantillon en inox présente une surface sans impureté où s'est développé une couche d'oxyde (préchauffage du substrat), ainsi qu'un coefficient de transfert thermique élevé ($\kappa = 16,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), favorisant l'étalement du grain et ainsi la densification de la couche. Ceci nous montre aussi que la température du substrat et du dépôt en formation a une forte influence sur la qualité du revêtement final. Des travaux supplémentaires doivent être menés sur ce point afin de maîtriser et de contrôler ce paramètre qui nous semble être le dernier point critique modifiant la structure et les propriétés du dépôt final.

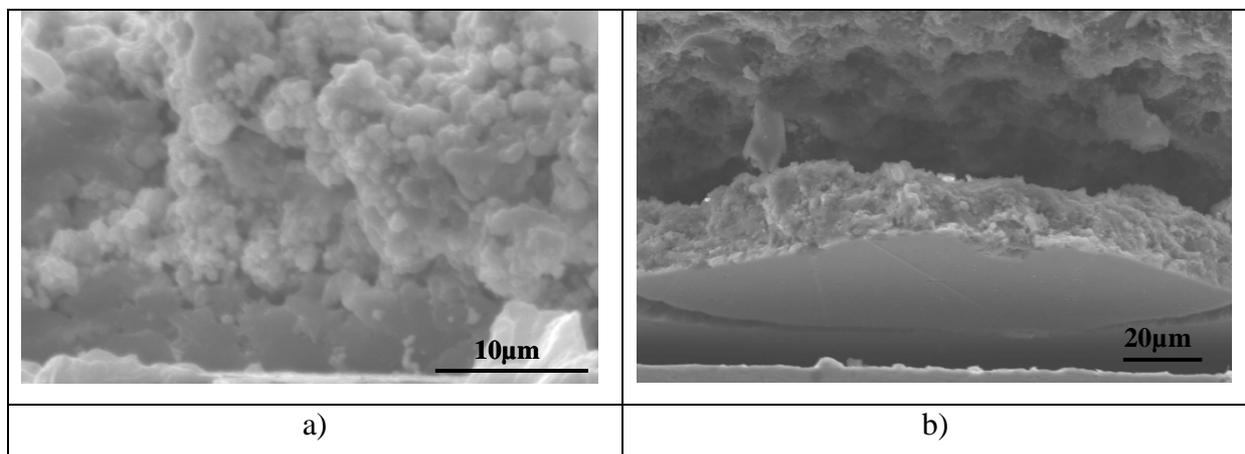


Fig. III-54 : Observation de la première couche dense, à l'interface dépôt / substrat, réalisée par SPS pour a) Ar-H₂, $h \approx 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$, $VP = 1 \text{ m.s}^{-1}$, $DP = 40 \text{ mm}$, $TC = 10\%$, b) Ar-He-H₂, $h \approx 15,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$, $VP = 0,5 \text{ m.s}^{-1}$, $DP = 40 \text{ mm}$, $TC = 5\%$.

De plus, nous avons vu que le flux thermique imposé au substrat, dans nos conditions de projection, était bien supérieur à celui transféré en APS ($\phi_{s\text{SPS}} \approx 10 \times \phi_{s\text{APS}}$), modifiant ainsi la cinétique de refroidissement après impact. En fait, nous pouvons aller encore plus loin et ouvrir des perspectives nouvelles au procédé SPS. En effet, il est possible de refondre, in situ, le matériau déposé. La figure III-55 présente un dépôt d'alumine obtenu en rapprochant la distance torche substrat en cours de projection atteignant un $DP < 20 \text{ mm}$. Dans ces conditions critiques, le matériau déposé a été refondu. Nous distinguons respectivement des zones partiellement ou totalement refondues et la présence de splats bien étalés de part leur impact à la surface d'un matériau sous forme liquide. Ceci prouve, d'une part, l'impact du

flux thermique sur la microstructure du dépôt et, d'autre part, laisse entrevoir la possibilité de réaliser une nouvelle génération de dépôt, présentant par exemple une microstructure plus dense ou, de structure cristalline différente. Cependant, dans l'état de l'art, ce phénomène n'est pas contrôlé et des investigations supplémentaires semblent donc intéressantes afin de mieux comprendre l'influence du flux thermique sur la microstructure des couches SPS.

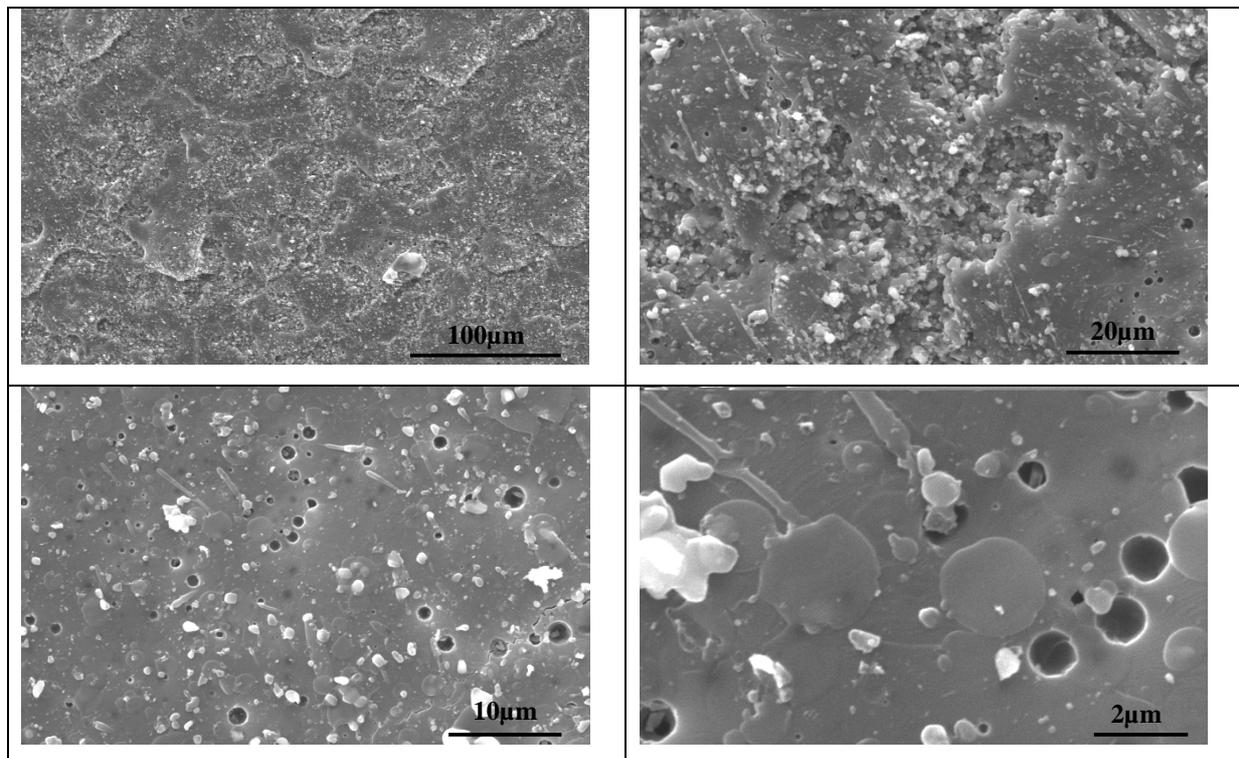


Fig. III-55 : Observation en surface d'un dépôt d'alumine refondu en réduisant la distance de projection à 20 mm, durant la phase de construction (Ar-H_2 45 / 15 NL.min⁻¹, 600 A, $\dot{h} = 14$ MJ.kg⁻¹).

Enfin, un débat trouble quelque peu la quiétude de la communauté scientifique à propos d'un point particulier du procédé SPS. La question qui se pose est la suivante : « Lors de la réalisation de dépôt par SPS, en utilisant comme solvant l'éthanol ou un autre composé organique, retrouverons nous du carbone au sein de la couche ? ». Il semblerait pourtant surprenant, dans les conditions drastiques imposées par l'écoulement plasma à la suspension, que les éléments du solvant ne soient pas complètement dissociés et vaporisés. De plus, comme la distance de projection est très réduite, 30 – 40 mm, il y a peu de probabilité, que le carbone se recondense à la surface du substrat ou du dépôt en formation. La recombinaison des atomes en CO ou CO₂ semble aussi peu convaincant et, de plus, le carbone serait alors sous état gazeux et par conséquent ne se retrouverait pas au sein du dépôt.

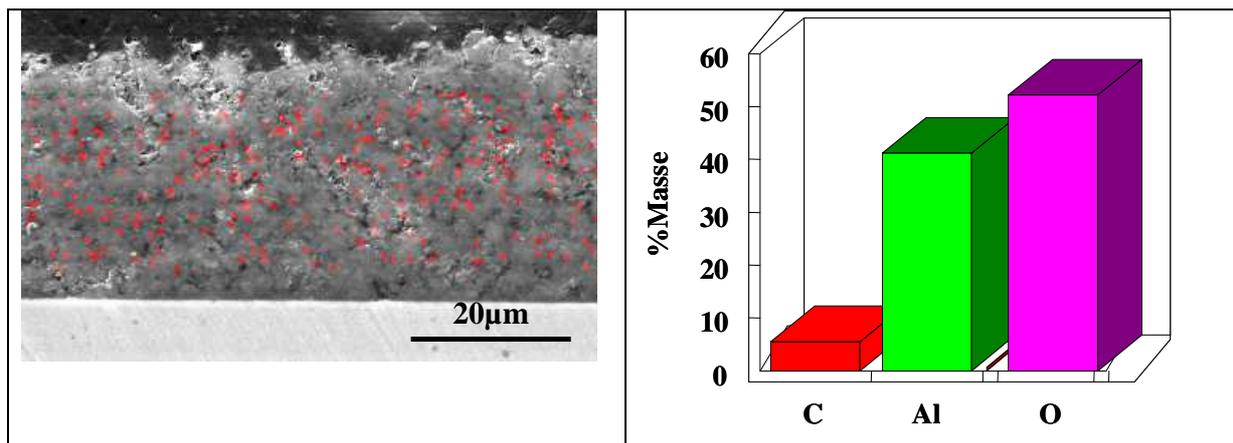


Fig. III-56 : Analyse EDS d'un dépôt d'alumine obtenu avec un plasma Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, 600 A, h = 10.5 MJ.kg⁻¹, DP = 30 mm, VP = 1 m.s⁻¹, NP = 76, et observation de la présence de carbone en très faible quantité (< 4% en masse).

Cependant, certains groupes de chercheurs comme Rampon et al. ont apparemment décelé du carbone dans des couches obtenues par SPS [149]. Pour notre part, nous avons entrepris des analyses EDS, en coupe, de différents dépôts afin de contrôler leur composition. Les résultats sont surprenants et à prendre avec précaution. En effet, comme le montre la figure III-56, nous observons la présence de carbone au sein du dépôt, répartie de façon homogène, mais en quantité infime (< 4% en masse). Ce taux très faible relevé ne nous permet pas de trancher sur la réelle présence ou non de carbone au sein de la structure d'alumine et, des examens complémentaires comme, par exemple, grâce à des micrographies obtenues au MEB – FEG ou, à l'aide d'une sonde de Castaingt, nous permettraient de déterminer la présence de carbone entre les lamelles et d'être beaucoup plus précis sur le taux réel de celui-ci. Ainsi, la question risque encore d'agiter les esprits pendant quelques temps.

IV. Réalisation de dépôts aux architectures multiples

Dans ce dernier chapitre, nous allons présenter des dépôts caractérisés par différentes structures et compositions fonction des paramètres expérimentaux, de leur couplage et de leur évolution en cours de projection. Le choix des matériaux s'est porté sur l'alumine (matériaux utilisés durant toute l'étude préliminaire) et la zircone dont le comportement lors de son utilisation en projection plasma de suspension a déjà fait preuve de nombreuses recherches au sein du laboratoire SPCTS [91].

IV. 1. Réalisation de dépôts de zircone

Avant de nous lancer dans la réalisation proprement dite de dépôts composites ou à gradient de compositions alumine / zircone, nous avons entrepris une étude sur la réalisation de dépôts de zircone. En effet, des travaux antérieurs sur l'élaboration de couches de zircone ont déjà été menés au sein du laboratoire [91, 98, 101]. Cependant, la cinématique de déplacement était différente ainsi que la torche plasma employée. La cinématique utilisée par Etchart Salas et al. consistait en un déplacement en X – Y (voir figure II-5), avec $V_x = 0,8 \text{ m.s}^{-1}$ et incrémentation en Y de 0,5 mm (pendant 1 s). Cette opération est répétée 40 fois afin de recouvrir entièrement le substrat. Puis, la torche retourne à son point de départ et un nouveau cycle de 40 passes recommence. Les dépôts étaient ainsi construits par la répétition de plusieurs cycles de la torche, qui sont eux-mêmes composées de 40 passages du substrat devant la torche ($V_x = 0,8 \text{ m.s}^{-1}$, $\Delta y = 0,5 \text{ mm}$). Les dépôts de zircone obtenus présentaient alors une microstructure particulière qui découlait, entre autre, de la cinématique de projection utilisée (voir figure III-57). Ils se présentent sous la forme de plusieurs couches, plus ou moins denses, empilées les une sur les autres. Chacune de ces couches représentaient un cycle de 40 passes avant le retour de la torche au point initial. Or, à chaque passe et entre deux cycles, des particules infondues et resolidifiées sont déposées à la surface du substrat et du dépôt en formation. Ceci ne permet pas d'obtenir un bon refroidissement, n'y un bon étalement des prochaines particules fondues impactant, conduisant à une faible adhésion entre les grains. L'interface entre les couches de deux cycles successifs présente alors une faible

cohésion. Nous observons ainsi des porosités internes au sein des différentes sous couches et, le décollement du dépôt au niveau des interfaces entre deux cycles.

Dans le but d'obtenir un dépôt fin et dense de zircone, Etchart Salas et al. ont alors réalisé, après optimisation des paramètres, des couches présentant un seul cycle de construction, permettant ainsi la formation d'un dépôt d'une dizaine de microns présentant une structure relativement dense.

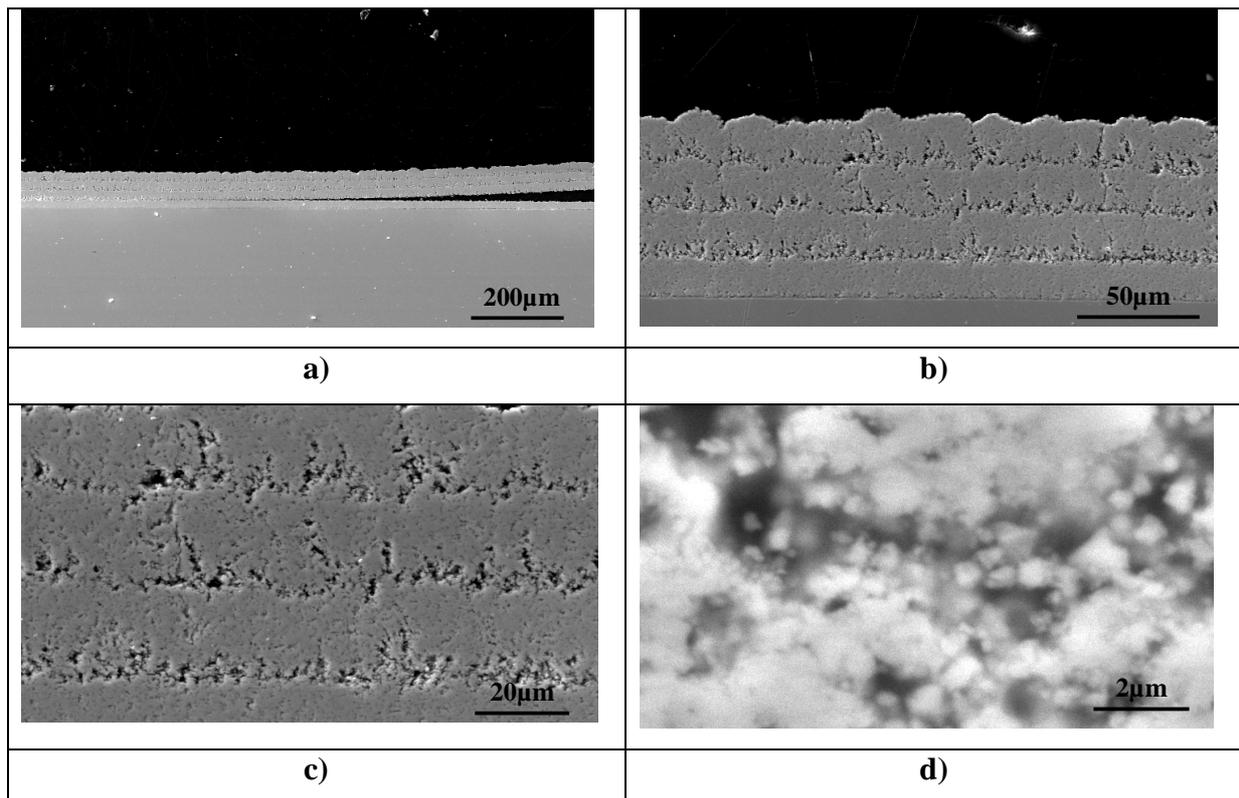


Fig. III-57 : Microstructure en coupe de dépôts de zircone à différentes échelles. Visualisation des défauts au sein d'un même cycle (d), entre deux cycles successifs (c, b), avec observation de la décohésion des couches ainsi réalisées (a), obtenus sur banc de projection avec cinématique en X – Y ($\text{Ar-He } 30 / 30 \text{ NL.min}^{-1}$, $\dot{h} \approx 20 \text{ MJ.kg}^{-1}$, $\varnothing = 6 \text{ mm}$, $\text{DP} = 40 \text{ mm}$, $\text{VP} = 0,8 \text{ m.s}^{-1}$, $\text{TC} = 20\%$) [91].

Dans notre cas, le revêtement est obtenu par déplacement en rotation / translation, ce qui nous permet d'éviter cette défaillance apparaissant entre deux cycles lors de la réalisation de dépôt sur un banc en X – Y. Cependant, les particules mal traitées sont aussi déposées au sein de la structure en formation et, nous avons vu d'après l'étude précédente, que certains paramètres concernant l'injection, la torche plasma et la cinématique de réalisation de dépôt

permettaient de faire varier leur taux au sein des couches, permettant ainsi de se diriger vers une architecture dense ou poreuse.

Etchart Salas et al. ont utilisé une troche SM F4 ($\varnothing = 6$ mm) avec un mélange Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹. L'enthalpie massique était alors de 20 MJ.kg⁻¹ et le flux transmis au substrat était de l'ordre de 16 MW.m⁻², pour une distance de projection de 40 mm. Afin d'obtenir un dépôt aux propriétés similaires et pour compenser la moindre efficacité de la torche employée dans notre cas d'étude ($\dot{h} \approx 12$ MJ.kg⁻¹), le dépôt a été réalisé en diminuant la distance de projection à 30 mm. Les figures III-58 a) et b) montrent que l'on obtient une microstructure similaire dans les deux cas.

De plus, les figures III-58 c) et III-58 d), nous montrent que les couches de zircone suivent la même évolution que celles d'alumine en fonction des conditions de projection (augmentation de la décohésion, de la porosité et des irrégularités de surface en fonction de T), nous permettant ainsi de réaliser des dépôts présentant différentes architectures.

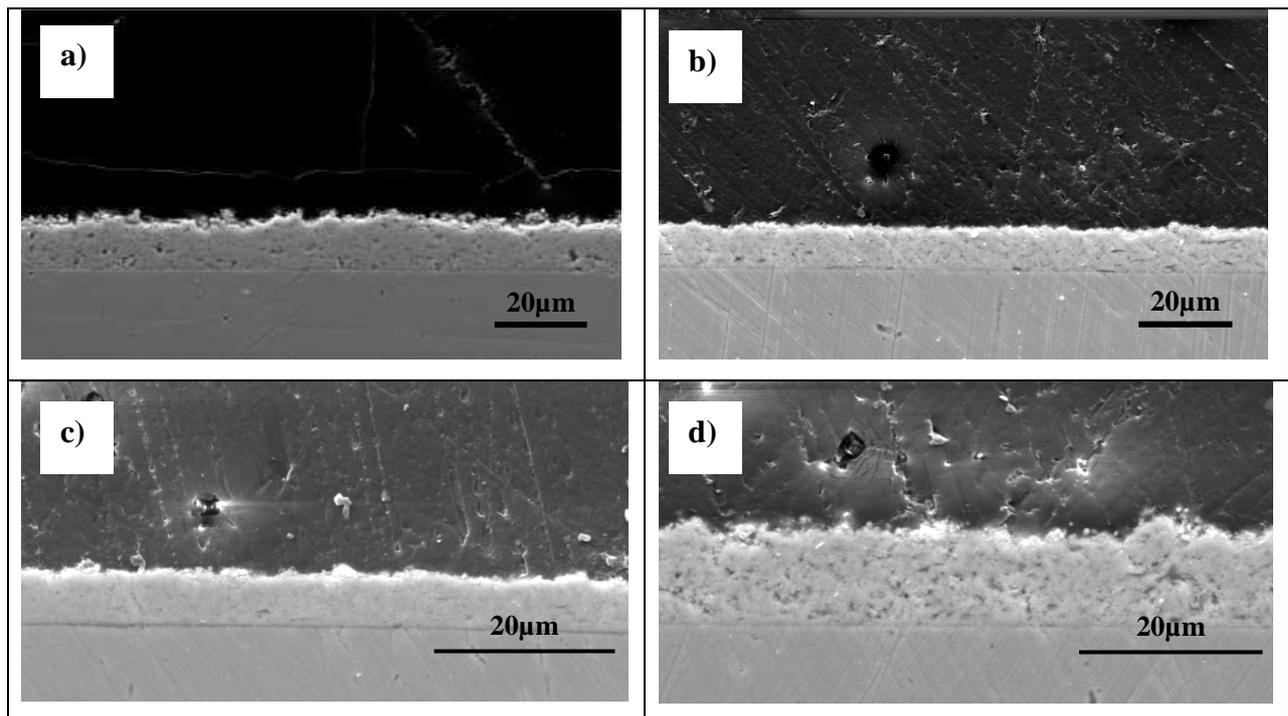


Fig. III-58 : Comparaison de couches de zircone (002H) réalisées pour différentes conditions opératoires ;

- a) Ar-He, DP = 40 mm, $\dot{h} \approx 20$ MJ.kg⁻¹, cinématique en X – Y [91],
- b) Ar-He, DP = 30 mm, $\dot{h} = 12$ MJ.kg⁻¹, cinématique en translation – rotation,
- c) Ar-H₂, DP = 30 mm, $\dot{h} \approx 14$ MJ.kg⁻¹, cinématique en translation – rotation,
- d) Ar-He, DP = 40 mm, $\dot{h} = 12$ MJ.kg⁻¹, cinématique en translation – rotation.

Par exemple, nous obtenons une densification du dépôt aux faibles distances de tir, en utilisant une composition plasmagène Ar-H₂, plutôt qu'un mélange Ar-He et, la microstructure des couches évolue en fonction de la distance de projection, devenant de plus en plus poreuse et rugueuse en surface. Toutefois, nous notons que les dépôts de zirconium élaborés aux grandes distances de projection, certes deviennent plus irréguliers (accroissement de la porosité et des îlots en surface), cependant, ils présentent une morphologie plus homogène comparé aux couches d'alumine, qui elles deviennent très accidentées. Ceci, dans l'état des connaissances actuelles, a été expliqué par la granulométrie de la poudre de zirconium utilisée qui est plus resserrée que celle de l'alumine. En effet, la dispersion en taille de la poudre d'alumine (d(90) – d(10)) est de 1270 nm pour une taille moyenne de grain de 520 nm, alors que la poudre de zirconium présente une dispersion en taille aux environs de 430 nm pour une taille moyenne de grains de 400 nm. Ceci permet alors un meilleur comportement de la suspension injectée face à l'écoulement plasma, entraînant un traitement plus homogène des particules contenues.

IV. 2. Dépôts composites

Enfin, avant de passer à l'élaboration de dépôts composites, nous avons entrepris, au préalable, une étude sur les cordons composites alumine / zirconium afin de s'assurer du comportement d'une suspension biphasique face à l'écoulement plasma. La suspension ainsi projetée est composée de deux poudres, l'alumine P152 SB et la zirconium 002H et, présente un taux de charge de 10%, dont 50% de zirconium. Le pourcentage massique de dispersant est pris aux alentours de 1,5%. Les résultats exposés sur la figure III-59, montrent que la microstructure des cordons composites ainsi obtenus est relativement dense et qu'elle présente une répartition homogène des deux composés tout au long de l'épaisseur et sur toute la surface du cordon. En effet, des analyses EDS réalisées sur toute la largeur de celui-ci, montrent qu'il n'y a pas ségrégation de l'un ou l'autre des deux éléments projetés au sein de la structure. Un exemple de répartition le long de la couche est synthétisé sur la figure III-60.

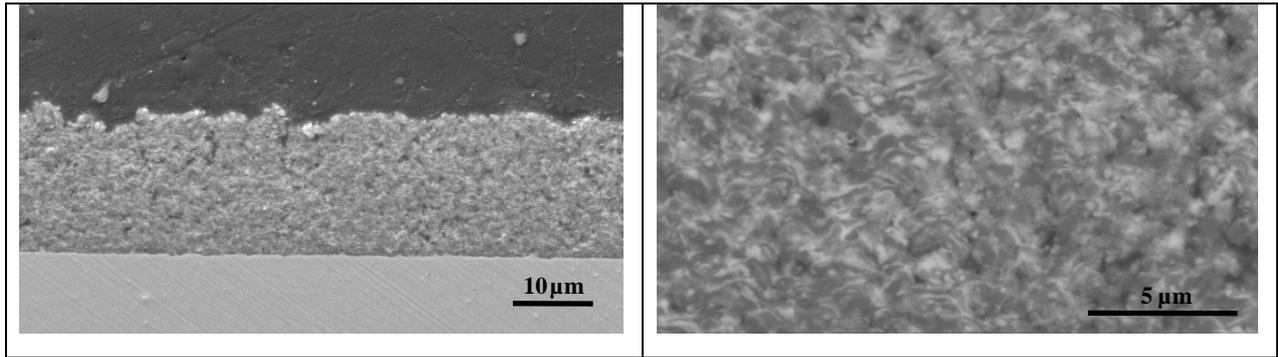


Fig. III-59 : Observation en coupe de la microstructure de cordons composites alumine / zircon (50 / 50, % en masse) obtenus avec Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, $h = 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$, NP = 76, DP = 30 mm, VP = 1 m.s⁻¹, TC = 10%.

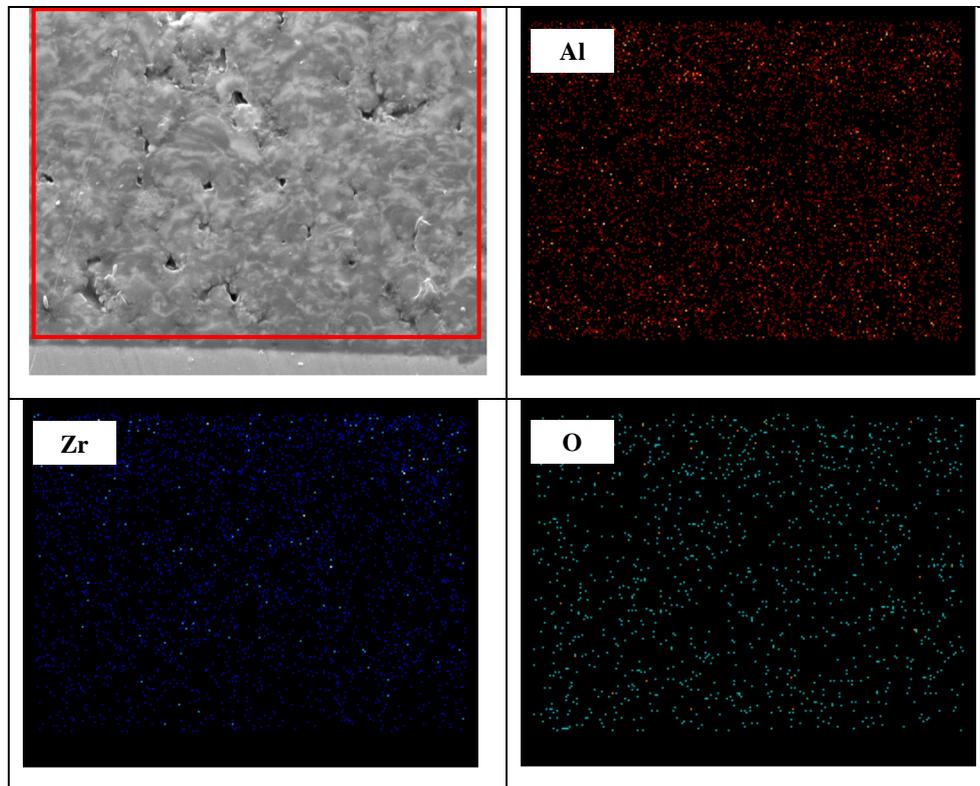


Fig. III-60 : Observation de la répartition de zircon et d'alumine, par analyse EDS, au sein d'un cordon composite obtenu après projection d'une suspension biphasique $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$ 50 / 50 en masse, Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, $h = 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$.

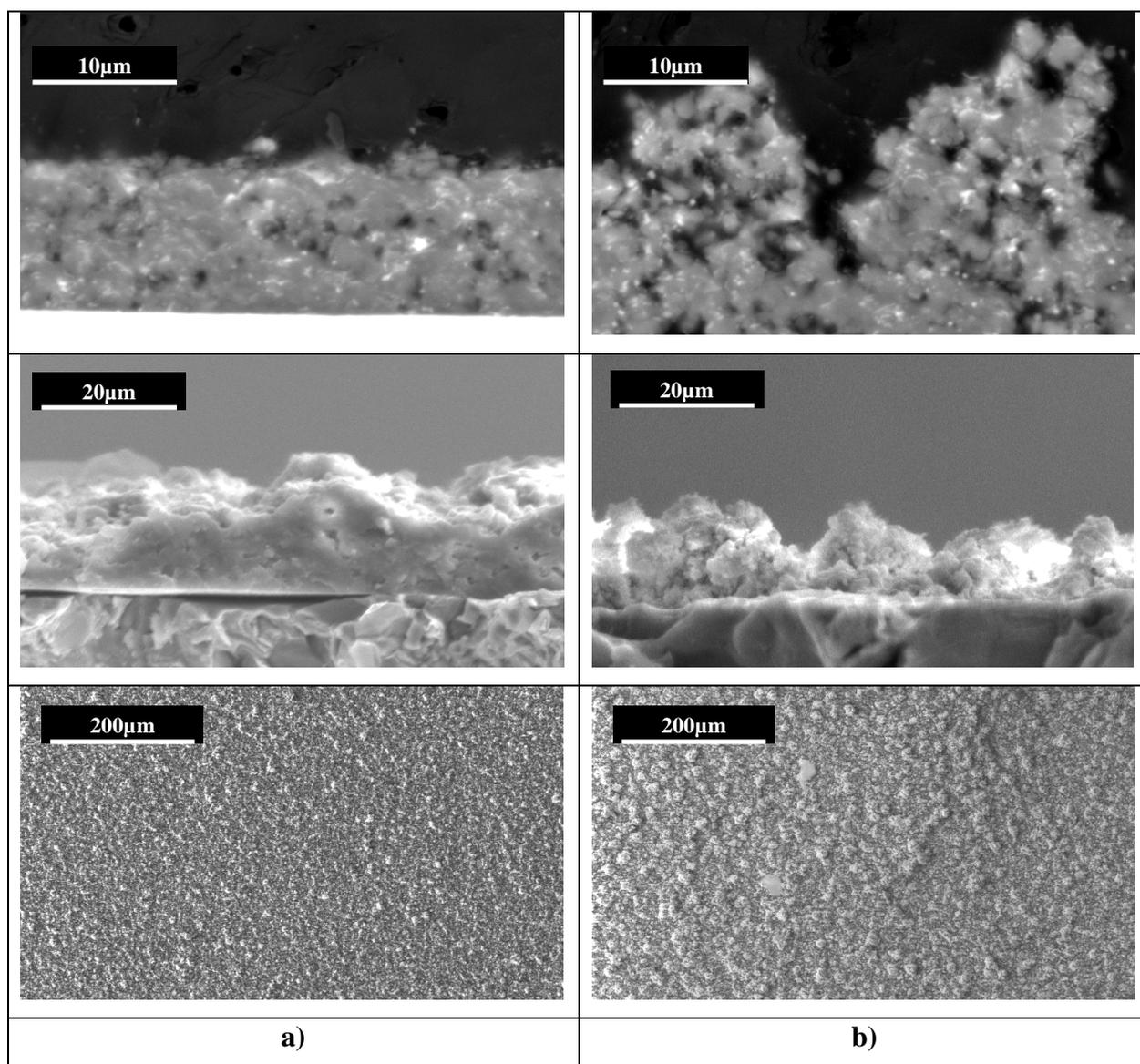


Fig. III-61 : Observation de l'évolution de la microstructure en coupe, fracture et surface de dépôts composites $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$ (85 / 15 en masse) obtenus respectivement pour ;
a) Ar-He 30 / 30 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$, $h = 12 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, DP = 30 mm, VP = 1 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, TC = 10%,
b) Ar- H_2 45 / 15 $\text{NL}\cdot\text{min}^{-1}$, $h \approx 14 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, DP = 40 mm, VP = 1 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, TC = 10%.

De plus, il nous est apparu que la microstructure des cordons composites suivait la même évolution, en fonction du rapport T, que celle des matériaux pris séparément. Il est alors possible, en ajustant les paramètres opératoires, d'obtenir des dépôts composites $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$ de différentes structures et / ou compositions (voir figure III-61). Nous pouvons ainsi élaborer des dépôts composites d'épaisseur variable, présentant une microstructure relativement dense et homogène ou, au contraire, poreuse et irrégulière, avec la présence ou non d'îlots en surface et ce, de manière reproductible.

IV. 3. Dépôts à gradient de propriétés

IV. 3. 1. Dépôts à gradient de porosité

Des dépôts caractérisés par une évolution de leur structure le long de l'épaisseur peuvent être élaborés en modifiant les conditions opératoires en cours de projection.

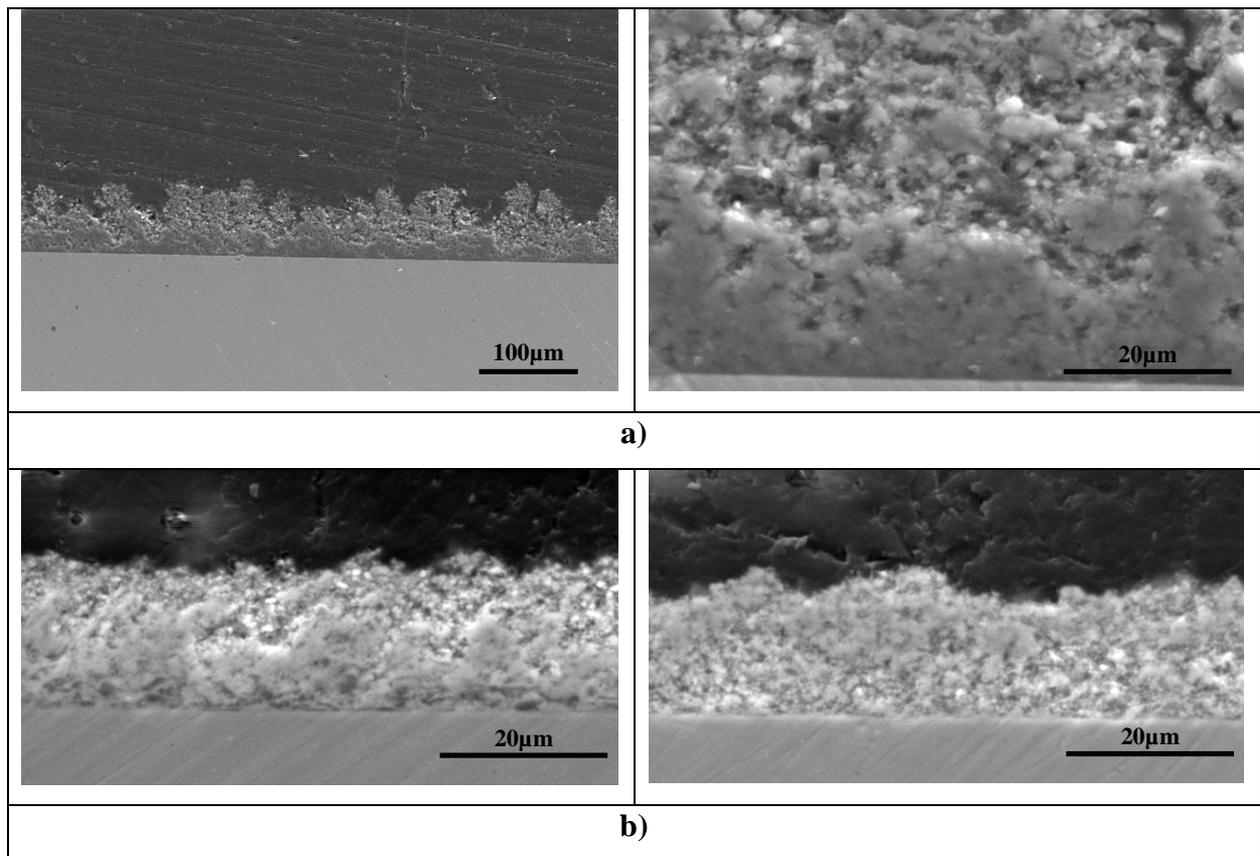


Fig. III-62 : Observation en coupe de l'évolution de la microstructure a) d'un dépôt d'alumine et b) d'un dépôt de zircone passant du dense au poreux et du poreux au dense, fonction de la distance de projection comprise entre 30 et 50 mm ($\text{Ar-He } 30 / 30 \text{ NL.min}^{-1}$, $h \approx 11 \text{ MJ.kg}^{-1}$).

La microstructure peut ainsi évoluer du dense vers le poreux ou du poreux vers le dense. Par exemple, la figure III-62 montre l'évolution de l'architecture d'un dépôt d'alumine et de zircone de par une modification de la distance de projection, i.e., une variation du rapport T.

IV. 3. 2. Dépôts à gradient de composition

En modifiant la composition de la suspension à injecter durant la phase de projection, grâce aux trois réservoirs de suspension reliés au système d'injection, il est alors possible, tout en gardant à l'esprit le contrôle des paramètres plasma associés aux propriétés du fluide à traiter, d'édifier un dépôt à gradient de composition.

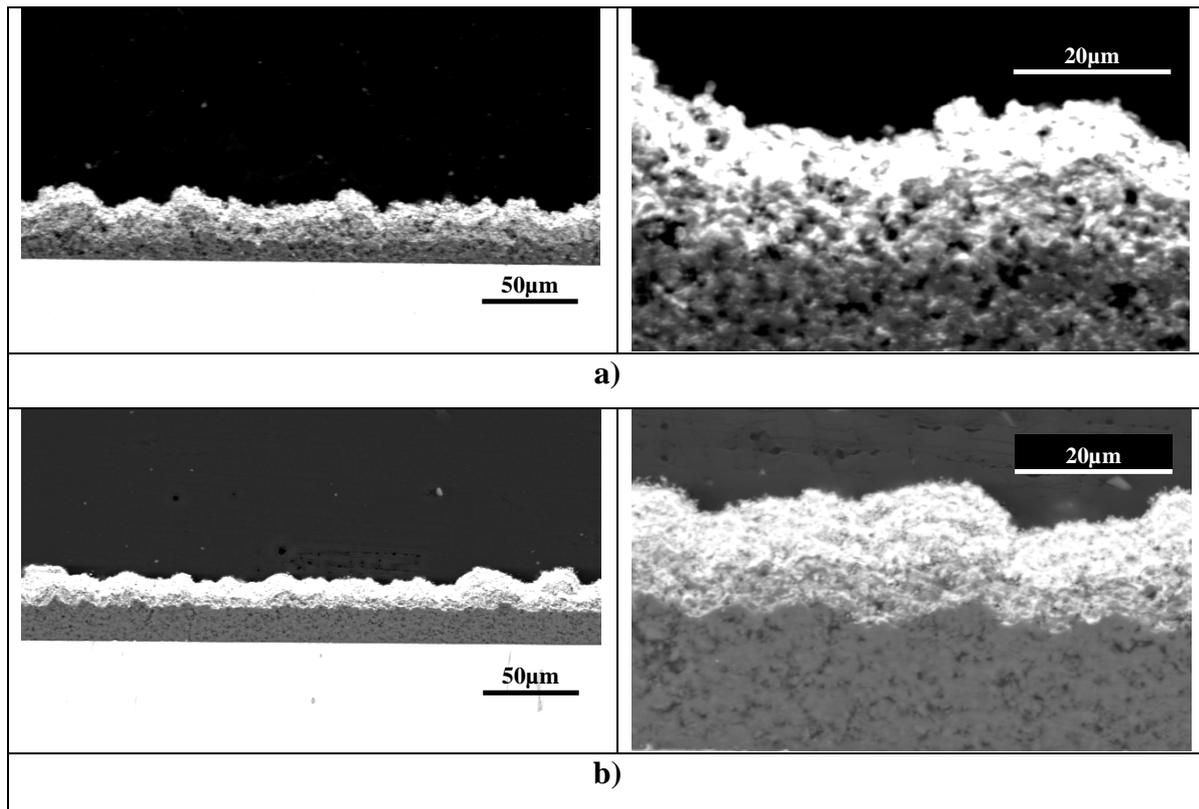


Fig. III-63 : Micrographie en coupe (mode BSE) de dépôts à gradient de composition Al_2O_3 / ZrO_2 réalisés en projetant successivement des suspensions biphasiques de composition variable ($\text{Ar-He } 30 / 30 \text{ NL.min}^{-1}$, $h \approx 10 \text{ MJ.kg}^{-1}$, $\text{DP} = 30 \text{ mm}$, $\text{VP} = 1 \text{ m.s}^{-1}$, $\text{TC} = 10\%$) ;
a) 85 / 15, 50 / 50, 15 / 85% en masse,
b) 100 / -, 50 / 50, - / 100% en masse

Par exemple, la figure III-63 montre deux dépôts à gradient de composition alumine / zircon, obtenu en injectant successivement des suspensions biphasiques Al_2O_3 / ZrO_2 présentant respectivement un taux de zircon, par rapport au pourcentage en masse de poudre total, de 15, 50 et 85% et, 0, 50 et 100%. Ceci nous permet d'élaborer deux revêtements similaires, présentant une morphologie relativement homogène, mais divergeant de par une

microstructure plus ou moins dense. En effet, dans le premier cas, nous projetons successivement des poudres caractérisées par une plus large dispersion granulométrique provoquant l'augmentation du taux de porosité au sein du dépôt, fonction du rapport T.

Des analyses EDS de dépôts à gradient de composition édifiés selon différentes conditions opératoires montrent une évolution graduelle entre les deux éléments qui peut être d'autant plus ténue que le nombre de suspensions intermédiaires est important. La figure III-64 présente le cas du dépôt vue précédemment, où nous passons respectivement d'une composition d'alumine, suivit d'alumine / zircone et enfin, de zircone. Nous pouvons ainsi réaliser autant de sous couches que de suspensions préalablement préparées, limitant ainsi, d'autant plus, les contraintes apparaissant entre deux matériaux de différentes natures.

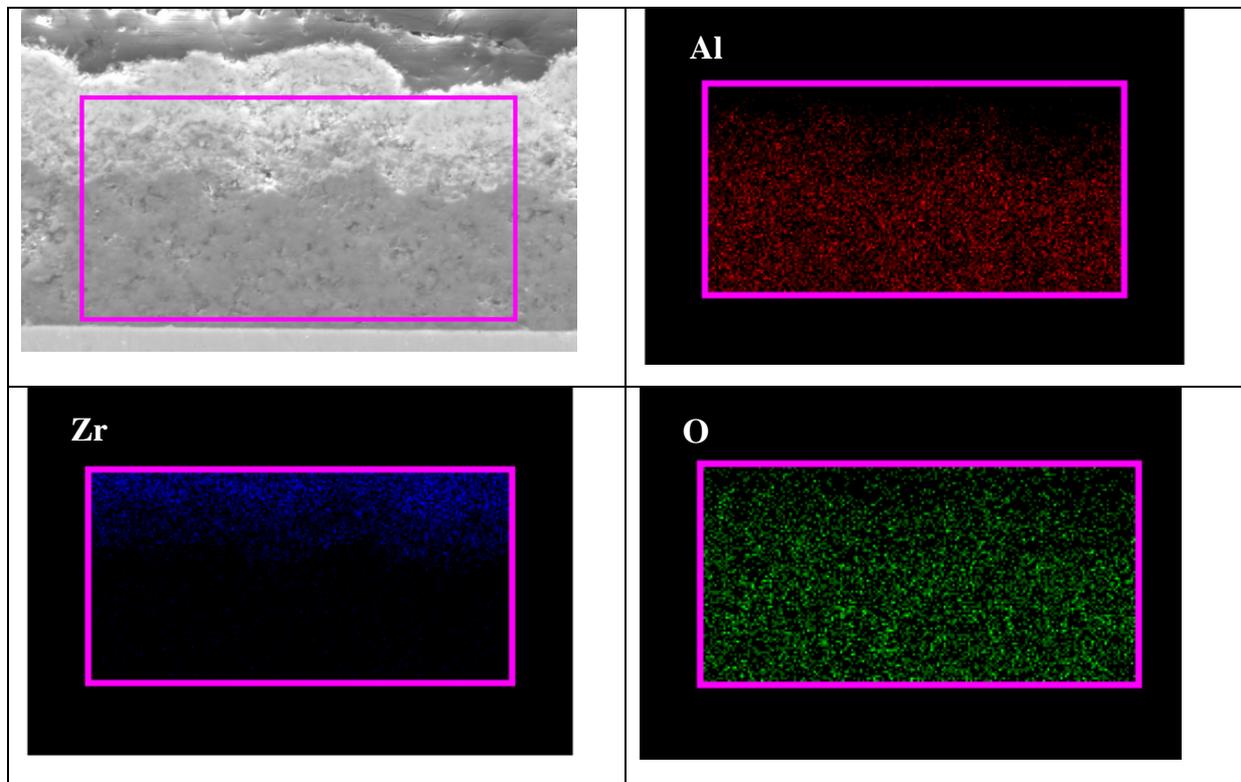


Fig. III-64 : Analyse EDS d'un dépôt à gradient de composition alumine zircone (1 / -, 5 / 5, - / 1), Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, h ≈ 10 MJ.kg⁻¹, DP = 30 mm, VP = 1 m.s⁻¹, TC = 10%.

IV. 4. Dépôts multi couches

Il nous est alors possible, en cours de manipulation, de modifier la composition et la microstructure du dépôt. Nous pouvons par exemple, construire un dépôt bicouche en injectant initialement une suspension de composition A puis, en permutant l'alimentation des réservoirs et, injecter une suspension B, contenant un matériau différent. Dans notre cas nous avons ainsi réalisé des dépôts bicouches alumine / zircone, voir figure III-65. Nous remarquons, dans ce cas de figure, que la couche de finition, à savoir, la zircone, suit parfaitement les irrégularités de surface et présente une bonne adhésion avec la couche prédéposée d'alumine. Cette opération peut facilement être répétée plusieurs fois, nous permettant ainsi d'élaborer des dépôts multi couches (dépôt « sandwich »), toujours en assurant les propriétés finales des différentes sous couches par contrôle des paramètres plasma pour une injection et une cinématique de projection donnée. De plus, de part une plus grande maîtrise du procédé, désormais acquise, les dépôts sandwichs réalisés peuvent présenter différentes caractéristiques selon les conditions opératoires employées. Nous pouvons ainsi construire, de manière reproductible, des dépôts multi couches fins ou épais, présentant une architecture dense ou poreuse et une topologie de surface relativement plane ou au contraire très irrégulière.

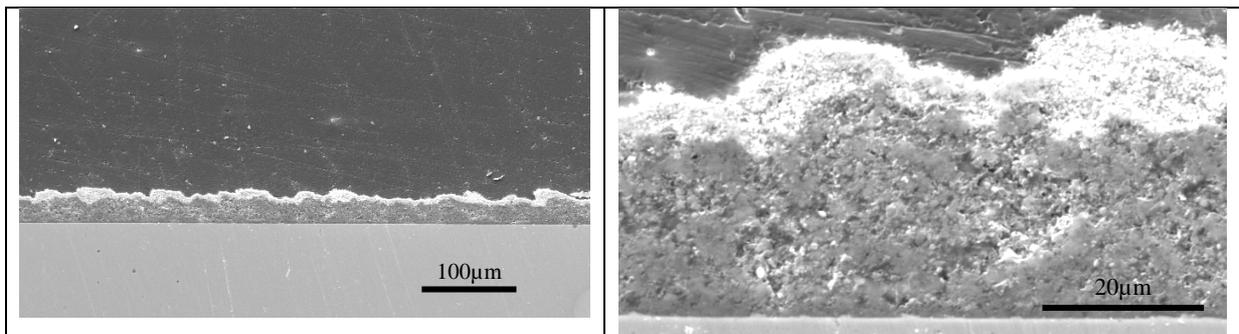


Fig. III-65 : Observation en coupe d'un dépôt bicouche alumine / zircone obtenu avec Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, $h \approx 10 \text{ MJ.kg}^{-1}$, DP = 30 mm, VP = 1 m.s⁻¹, TC = 10%.

Les dépôts observés sur la figure III-66, ont, par exemple, été obtenus en variant et contrôlant la composition des gaz plasmagènes (Ar-H₂ et Ar-He) et la distance de projection (30 – 40 mm). Ceci nous a permis d'élaborer des couches présentant une architecture en « mille feuilles » avec quatre ou huit couches intermédiaires, définies par une microstructure relativement dense ou poreuse et une morphologie de surface plus ou moins accidentée.

En effet, ces deux paramètres opératoires, comme c'est aussi le cas pour la vitesse de projection, le taux de charge ou encore, la granulométrie des poudres utilisées, ainsi que leur couplage, influent sur la quantité de particules mal traitées qui sera piégée au sein du dépôt, i.e., sur la valeur du rapport T, entraînant la formation d'une structure plus ou moins dense et régulière selon le choix de l'expérimentateur.

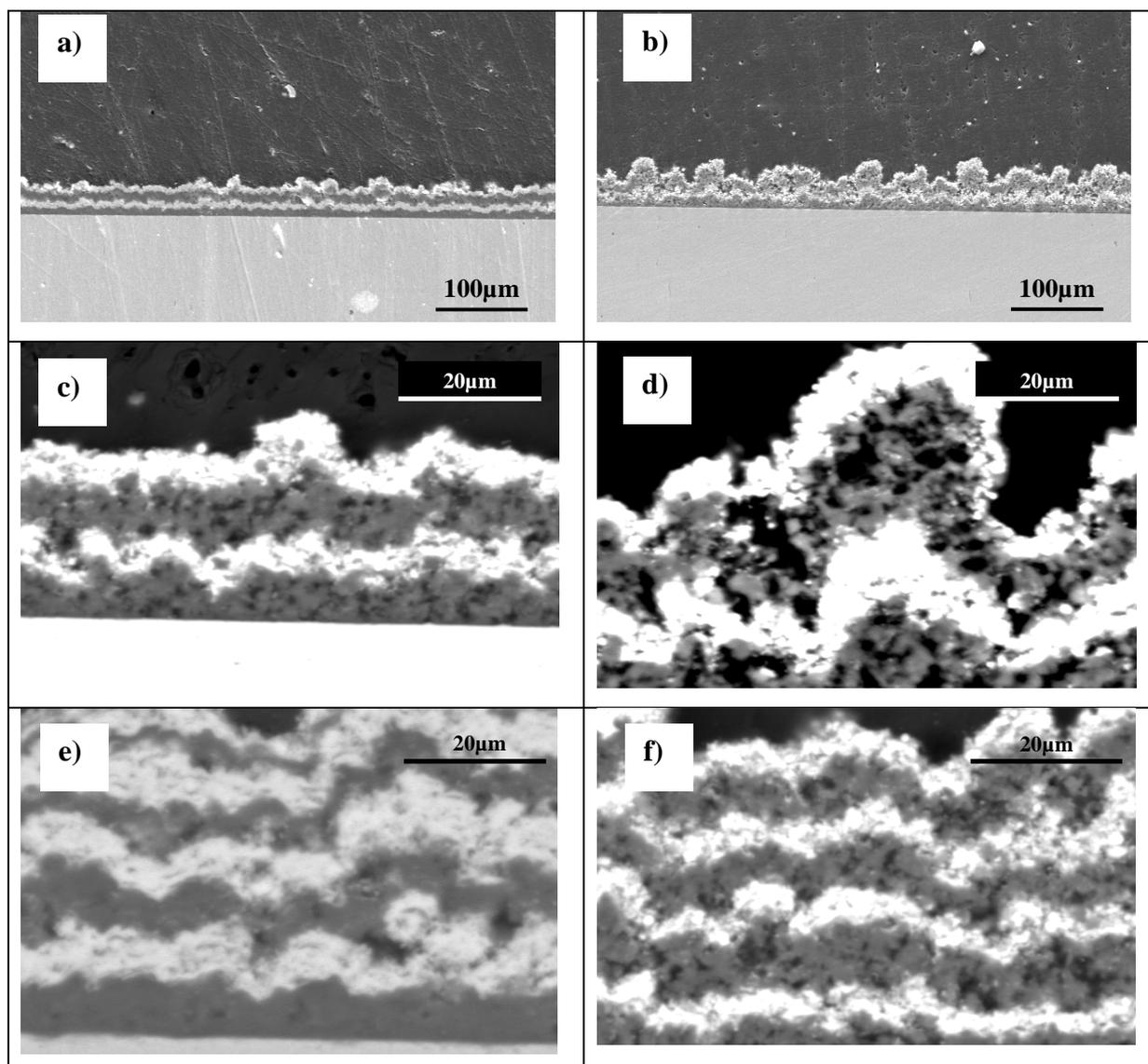


Fig. III-66 : Observation en coupe (a – b) mode SE, c – f) mode BSE) de dépôts avec architecture en « mille feuilles » composés d'alumine et de zircone obtenus respectivement ($VP = 1 \text{ m.s}^{-1}$, $TC = 10\%$) ;

a - e) Ar-H₂ 45 / 15 NL.min⁻¹, $h \approx 12 \text{ MJ.kg}^{-1}$, DP = 30 mm (dense),

b - d) Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, $h \approx 10 \text{ MJ.kg}^{-1}$, DP = 40 mm (poreux et accidenté),

c - f) Ar-He 30 / 30 NL.min⁻¹, $h \approx 10 \text{ MJ.kg}^{-1}$, DP = 30 mm (poreux et homogène).

Des analyses EDS sur dépôts multicouches montrent bien la variation de composition des sous couches lorsque nous passons de l'une à l'autre. Ces couches intermédiaires, dont l'empilement forme le dépôt final, ne contiennent pas ou très peu d'éléments des couches voisines, contrairement au dépôt à gradient de composition où nous observons, comme vu précédemment, une évolution graduelle des matériaux présents le long de l'épaisseur de la couche.

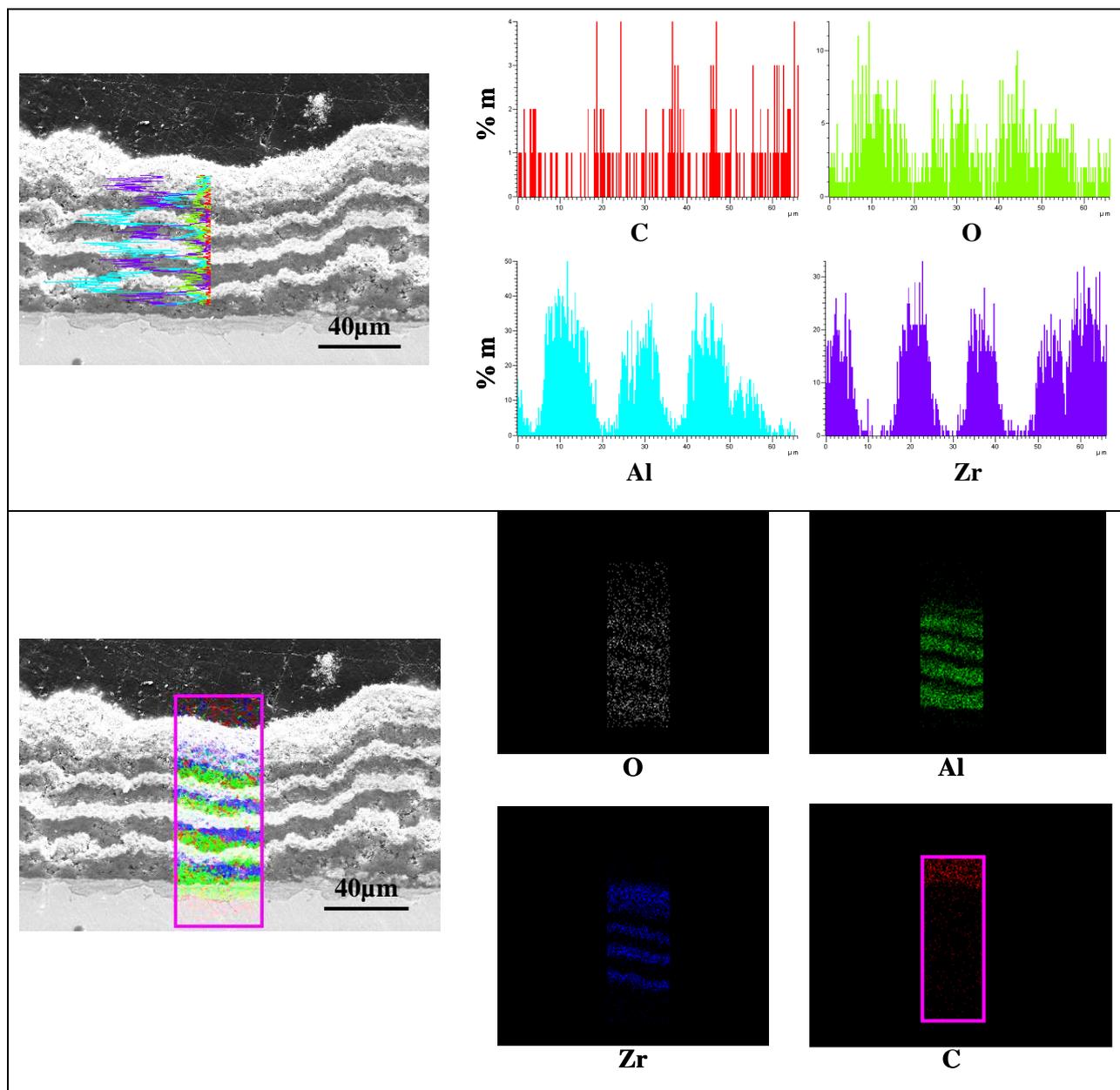


Fig. III-67 : Analyse EDS réalisée respectivement sur une ligne et sur une zone d'un dépôt présentant une architecture complexe alumine / zircone ($\text{Ar-He } 30 / 30 \text{ NL.min}^{-1}$, $h \approx 11 \text{ MJ.kg}^{-1}$, $\text{DP} = 30 \text{ mm}$, $\text{VP} = 1 \text{ m.s}^{-1}$, $\text{TC} = 10\%$).

Le dépôt de la figure III-67, présente une architecture particulière. En effet, il est décrit par une structure multicouche alternant alumine et zircone jusqu'en surface, où la couche de finition est caractérisée par une évolution graduelle de la composition. Nous observons bien ces modifications à l'aide des graphiques représentant le pourcentage massique de l'élément en fonction de l'épaisseur de la couche.

IV. 5. Conclusion

Le procédé SPS est donc, par nature, un procédé très versatile qui permet l'élaboration de couches finement structurées, présentant différentes architectures et compositions fonction des conditions opératoires appliquées. Ainsi, l'expérimentateur pourra réaliser des dépôts fins et denses ou, au contraire, poreux et irréguliers selon le choix des paramètres de projection. De plus, il lui est possible de modifier la structure et / ou la composition de la couche en formation, réalisant ainsi un dépôt multicouche ou à gradient de propriétés. Néanmoins, il faut garder en mémoire que les paramètres influençant la qualité finale du dépôt sont nombreux. Par conséquent, la bonne maîtrise du procédé passe par un contrôle efficace de ces différents paramètres de projection, et notamment, de la configuration d'injection et des propriétés de la suspension, des caractéristiques de l'écoulement plasma ainsi que de la cinématique employée. Ainsi, la détermination des paramètres clefs du procédé associée à la mise en place d'un contrôle en ligne du système sont deux étapes indispensables, permettant à terme d'élaborer des couches aux propriétés définies et ce, de manière reproductible.